

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STUDIUM KINETIKY SAMOVOLNÉHO ROZPADU OZÓNU VE VODĚ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ADAM FENDRYCH

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

# STUDIUM KINETIKY SAMOVOLNÉHO ROZPADU OZÓNU VE VODĚ

SURVEY OF KINETICS OF SPONTANEOUS OZONE DECAY IN WATER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ADAM FENDRYCH

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. JAROSLAV MEGA, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0351/2009</b>	Akademický rok: <b>2009/2010</b>
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	<b>Bc. Adam Fendrych</b>	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	<b>RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Studium kinetiky samovolného rozpadu ozónu ve vodě

### Zadání diplomové práce:

Formou literární rešerše shromáždit odborné informace o kinetice samovolného rozpadu ozónu ve vodě v závislosti na jejím chemickém složení. Zvýšenou pozornost věnovat vlivu pH, uhličitánových rovnováh a obsahu peroxidů a rezistentních organických látek.

V experimentální části práce se zaměřit na využití spektrofotometrie při studiu chemických reakcí spojených se samovolným rozkladem ozonu ve vodě.

### Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Adam Fendrych  
Student(ka)

-----  
RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

V teoretické části práce jsou nashromážděny odborné informace týkající se problematiky samovolnému rozpadu ozonu ve vodném roztoku a možnostem analytického sledování těchto procesů. Zvláštní pozornost je věnována vlivu pH, obsahu hydrogenuhličitanů a peroxidů na kinetiku rozpadu ozonu.

Experimentální část práce je zaměřena na využití spektrofotometrie při studiu chemických reakcí spojených se samovolným rozpadem ozonu v destilované a vodovodní vodě v závislosti na pH a teplotě po syčení vody ozonem připraveným ze vzduchu a z čistého kyslíku. Ke sledování kinetiky samovolného rozpadu ozonu byla použita přímá fotometrie v UV oblasti spektra (při 260 nm).

## **ABSTRACT**

In theoretical part of this paper there are scientific information collected on the issue of spontaneous decay of ozone in water solution and problems with analytical monitoring of these processes. Particular attention is paid to influence of pH value, bicarbonate and peroxide concentration to ozone decay kinetics.

Experimental part is focused on the use of spectrophotometry in the study of chemical reactions associated with the spontaneous decay of ozone in distilled and tap water depending on pH and temperature after saturating of water by ozone prepared from air and pure oxygen. Direct photometry in UV range of spectrum (at 260 nm) was used to monitoring of ozone decomposition kinetics.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

ozon, samovolný rozpad ozonu rozpuštěného ve vodě, reakční kinetika, vliv pH a teploty, UV absorpce

## **KEY WORDS**

ozone, spontaneous decomposition of ozone dissolved in water, reaction kinetics, impact of pH and temperature, UV absorption

FENDRYCH, A. *Studium kinetiky samovolného rozpadu ozónu ve vodě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 84 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

Poděkování:

Rád bych touto cestou poděkoval panu RNDr. Jaroslavu Megovi, Ph.D. za neúnavnou pomoc a cenné připomínky při vedení mé diplomové práce.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>8</b>
2.1	HISTORIE .....	8
2.2	FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI OZONU .....	8
2.3	VYUŽITÍ OZONU VE VODNÍM HOSPODÁŘSTVÍ.....	10
2.3.1	Dezinfekce ozonem .....	12
2.3.2	CT faktor .....	13
2.3.3	Vedlejší produkty ozonizace .....	14
2.4	PŘÍPRAVA OZONU .....	15
2.4.1	Korónový proces .....	15
2.4.2	Volba plynu pro přípravu ozonu .....	17
2.5	SMĚŠOVÁNÍ OZONU S VODOU .....	18
2.5.1	Zařízení pro směšování ozonu s vodou.....	18
2.5.2	Destrukce uvolněného ozonu.....	19
2.6	ROZPAD OZONU VE VODĚ .....	19
2.6.1	Kinetický model.....	22
2.6.2	Přímá reakce .....	24
2.6.3	Nepřímá reakce .....	24
2.7	POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY .....	25
2.7.1	Peroxone proces.....	27
2.7.2	Ozon/UV-záření.....	28
2.8	FÁZE OZONIZACE.....	29
2.8.1	První fáze .....	29
2.8.2	Druhá fáze.....	30
2.9	ŘÁD REAKCE .....	32
2.10	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ROZPAD OZONU VE VODĚ.....	33
2.10.1	Vliv teploty .....	33
2.10.2	Vliv pH.....	35
2.10.3	Iniciátory, propagátory a inhibitory radikálové reakce.....	38
2.10.4	Vliv pohlcovačů radikálů HO <sup>•</sup> .....	38
2.10.5	Vliv experimentálních podmínek na rychlost rozpadu ozonu.....	40
2.11	ANALYTICKÉ METODY PRO STANOVENÍ KONCENTRACE OZONU VE VODĚ.....	48
2.11.1	ACVK metoda .....	48
2.11.2	UV absorpce .....	49
2.11.3	Indigová kolorimetrická metoda .....	50
2.11.4	Metoda s Bis-(terpyridin)železnatým komplexem .....	50
2.11.5	Metoda s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem (DPD).....	50
2.11.6	Mn-o-tolidinová metoda .....	51
2.11.7	Jodometrická metoda.....	51

<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>52</b>
3.1	METODIKA .....	52
3.1.1	<i>Použité přístroje a vybavení.....</i>	52
3.1.2	<i>Použitý software.....</i>	52
3.1.3	<i>Použité chemikálie a roztoky.....</i>	53
3.1.4	<i>Pracovní postup .....</i>	53
3.1.5	<i>Stanovení koncentrace ozonu .....</i>	55
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>56</b>
4.1	KALIBRACE STANOVENÍ KONCENTRACE OZONU .....	56
4.2	VLIV OZONIZACE NA PH VZNIKLÉHO VODNÉHO ROZTOKU .....	57
4.3	VLIV PH NA KINETIKU SAMOVOLNÉHO ROZPADU OZONU .....	58
4.3.1	<i>Ozonizace redestilované vody ozonizovaným vzduchem .....</i>	59
4.3.2	<i>Ozonizace redestilované vody ozonizovaným kyslíkem .....</i>	65
4.3.3	<i>Ozonizace vodovodní vody ozonizovaným kyslíkem .....</i>	69
4.3.4	<i>Souhrn vlivu pH na rozpad samovolného rozpadu ozonu ve vodě .....</i>	71
4.4	VLIV TEPLOTY NA KINETIKU SAMOVOLNÉHO ROZPADU OZONU.....	72
4.4.1	<i>Ozonizace redestilované vody ozonizovaným vzduchem .....</i>	72
4.4.2	<i>Ozonizace redestilované vody ozonizovaným kyslíkem .....</i>	74
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>76</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>81</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>82</b>
<b>9</b>	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>84</b>

# 1 ÚVOD

Problematika ozonu je po celá desetiletí v centru zájmu odborníků z řad vodního hospodářství. A to díky jeho jedinečným vlastnostem a dalším výhodám, které aplikace ozonu přináší. Tyto aplikace jsou postaveny na velmi silných oxidačních a dezinfekčních účincích ozonu. Při jeho použití lze očekávat zlepšení organoleptických vlastností upravované vody a při úpravě vody čiřením i snížení potřebné dávky koagulantu. Oxidační reakce ozonu jsou vždy spojeny s jeho rozpadem, na který má vliv mnoho faktorů, zejména pH a teplota. Díky tomu je samovolný rozpad ozonu ve vodném roztoku předmětem dlouhodobého odborného zájmu, jehož cílem je objasnit a popsat tyto procesy tak aby mohly být respektovány a optimálně využity v technologii úpravy vody. Poměrně značná složitost celého problému však vedla k tomu, že výsledky prezentované jednotlivými autory jsou nejednotné a často se podstatně liší, což otevírá prostor pro další výzkumnou činnost.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Historie

Ozon byl objeven v roce 1840 německým chemikem C.F. Schonbeinem (1799-1868). Ten zjistil, že zápach vyprodukovaný během jiskření byl způsoben neznámou sloučeninou, kterou nazval ozon, z řeckého *ozein* (čichat). Následně roku 1856 Thomas Andrews odhalil, že se jedná o tříatomový alotrop kyslíku [1].

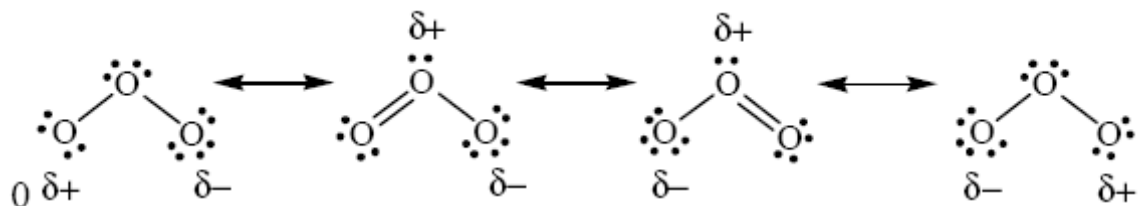
První experiment dezinfekce vody pomocí ozonu provedl De Meritens v roce 1886. Tím položil základ pro využití ozonu jako možné alternativy dezinfekce vody chlorací bez rizika vzniku nebezpečných vedlejších produktů [2].

Ozon je používán v úpravě pitné vody nepřetržitě více než 100 let. První úpravná pitné vody využívající ozon byla postavena roku 1893 v Holandsku. Francouzi studovali tuto úpravnu a po pilotních testech zkonstruovali úpravnu vody v Nice v roce 1906. A protože je od té doby ozon používán, bývá často Nice označováno jako místo zrodu ozonizace pitné vody [3].

Koncem 70. let 20. století dal objev trihalomethanů (THM) v pitné vodě, coby vedlejších produktů dezinfekce vody chlorací, podnět ke studiu dané problematiky. Jedním směrem bylo zkoumání struktury organických látek působících jako prekuzory tvorby THM (např. huminové látky) a druhým studium samotné tvorby organochlorovaných sloučenin. To vedlo k hledání alternativního způsobu dezinfekce, který by sám o sobě nevedl k produkci trihalomethanů. V návaznosti na toto dění začaly vznikat početné studie ohledně použití ozonu v úpravě pitné vody a studiu kinetiky ozonizačních reakcí ve vodě [4].

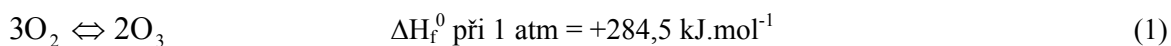
### 2.2 Fyzikální vlastnosti ozonu

Ozon je alotropickou modifikací kyslíku. Za pokojové teploty je to světle modrý, explozivní plyn, který absorbuje UV záření v rozmezí 220-290 nm. Má lomenou molekulu s vazebným úhlem 116,8° a meziatomovou vzdáleností 1,278 Å. Rozpustnost ozonu ve vodných roztocích je 14 mmol.l<sup>-1</sup> při 20°C [5].



Obr. 1: Rezonanční struktury ozonu [5]

Ozon má tedy strukturu dipólu a může se chovat jako elektrofilní i nukleofilní činidlo. Avšak ve většině chemických reakcí vykazuje elektrofilní povahu. Tvorba ozonu je endotermická: [1]



Ozon je termodynamicky nestálý a spontánně se rozpadá zpět na kyslík. Je rozpustný v mnoha rozpouštědlech za tvorby buď stabilních, nebo metastabilních roztoků. Za běžných podmínek je ozon 14krát rozpustnější ve vodě než kyslík. Rozpustnost ozonu ve vodné fázi roste se stoupajícím tlakem a se snížením teploty [1].

Stanovení rozpustnosti běžně probíhají se zředěným ozonem a hodnoty jsou pte extrapolovány na 100% ozon. Tab. 1 znázorňuje rozpustnost 100% ozonu v čisté vodě v rozsahu 0-60°C [1].

Tab. 1: Rozpustnost ozonu ve vodě [1]

Teplota (°C)	Rozpustnost (kg.m <sup>-3</sup> )
0	1,09
10	0,78
20	0,57
30	0,40
40	0,24
50	0,19
60	0,14

Tab. 2: Fyzikální vlastnosti ozonu [1]

Molekulová hmotnost	48,0
Bod varu (101 kPa)	-111,9
Bod tání	-192,7
Kritická teplota	-12,1
Kritický tlak	5,53 MPa
Hustota, plyn (0°C, 101 kPa)	2,144 kg.m <sup>-3</sup>
Hustota, kapalina (-112 °C)	1 358 kg.m <sup>-3</sup>
Povrchové napětí (-183°C)	3,84.10 <sup>-2</sup> N.mm <sup>-1</sup>
Viskozita, kapalina (-183°C)	1,57.10 <sup>-3</sup> Pa.s
Měrná tepelná kapacita, kapalina (-183°C až -145°C)	1 884 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Měrná tepelná kapacita, plyn (25°C)	818 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Molární výparné teplo	15,2 kJ.mol <sup>-1</sup>

Ozon má také velmi vysoký redoxní potenciál, nejvyšší z oxidačních činidel používaných v technologii vody (pozn. hydroxylový radikál je tvořen až jako sekundární oxidant).

Tab. 3: Relativní redoxní potenciály [1, 3, 6]

Činidlo	Reakce	E° (V)
Fluor	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3,03
Hydroxylový radikál	$OH^\bullet + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,80
Singletový kyslík	$O^1 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,42
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O + O_2$	2,07
Peroxodisíran sodný	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
Peroxid vodíku	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,78
Hydroperoxidový radikál	$2HOO^\bullet + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$	1,70
Manganistan draselný	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,68
Oxid chloričitý	$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2H_2O$	1,57
Dvojjchroman draselný	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,38
Chlor	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
Kyslík rozpuštěný ve vodě	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,22
	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,68

### 2.3 Využití ozonu ve vodním hospodářství

Výroba ozonu je energeticky náročný proces a ozon samotný je nebezpečný plyn. Proto musí být výběr ozonu pro použití v praxi pečlivě zváženo oproti ostatním dostupným možnostem. Ve vodné fázi nachází ozon široké využití při úpravě pitné vody a čištění odpadních vod. Tyto aplikace jsou postaveny na mimořádné oxidační síle ozonu. Ten může reagovat s ostatními látkami buď přímo, nebo nepřímo. Přímé oxidační reakce jsou specifické a zahrnují přímé napadení dvojné vazby ozonem. Při nepřímých reakcích se probíhá oxidace pomocí hydroxylového radikálu ( $HO^\bullet$ ), který vzniká při rozpadu ozonu. Reakce s hydroxylovým radikálem je neselektivní a tudíž je schopen oxidovat téměř všechny látky. Tyto reakce vedou ke kompletní mineralizaci organických sloučenin, pokud je ozon v dostatečném nadbytku. Také jeho redoxní potenciál je mnohem vyšší v porovnání s jakýmkoliv jiným oxidačním činidlem používaným při úpravě vody (viz Tab. 3). V posledních letech bylo vynaloženo značné úsilí pro zvýšení oxidační síly ozonu vývojem pokročilých oxidačních procesů (AOP). V těchto systémech je tvorba  $HO^\bullet$  radikálů běžně podpořena přidáním  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$  nebo využitím UV záření [7].

Ozon je tedy používán při dezinfekci, odstraňování řas, eliminaci látek majících negativní vliv na chuť, zbarvení a pach vody, k oxidaci anorganických polutantů (železo, mangan) a organických mikro a makropolutantů [8].

Ozon je schopen dosažení účinné dezinfekce v kratším kontaktním čase a v nižší koncentraci, než ostatní používané sloučeniny na bázi chloru (chlor, oxid chloričitý a chloramin). Avšak může být použit pouze jako primární dezinfektant, protože není schopen poskytnout zbytkové koncentrace v distribučním systému. Proto by měla být dezinfekce ozonem spojena s dávkováním sekundárního dezinfektantu (chlor, chloramin, oxidem chloričitý) [9].

Reakce ozonu s běžnými organickými a anorganickými sloučeninami obsaženými ve vodě jsou nastíněny v Tab. 4 a 5. Většina anorganických reakcí je velmi rychlá, kromě té zahrnující tvorbu bromičnanů. Rychlost reakce s organickými látkami je závislá na jejich struktuře a na pH vody. Proto je v některých případech nutné využít pokročilých oxidačních procesů [10].

Tab. 4: Oxidace anorganických sloučenin ozonem [1,11]

sloučenina	Produkty	Rychlost oxidace	poznámka
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	rychlá	potřeba filtrace sraženiny; aplikace v nápojovém průmyslu
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}(\text{OH})_2$	rychlá	potřeba filtrace sraženiny; aplikace v nápojovém průmyslu
	$\text{MnO}_4^-$	rychlá	při vyšší zbytkové koncentraci ozonu, redukce a filtrace
$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	rychlá	dušitan je toxická sloučenina
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{NO}_3^-$	pomalá při $\text{pH}<9$ průměrná při $\text{pH}>9$	
$\text{CN}^-$	$\text{CO}_2, \text{NO}_3^-$	rychlá	aplikace u odpadní vody
$\text{H}_2\text{S}, \text{S}_2^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	rychlá	
As(III)	As(V)	rychlá	preoxidace pro následné odstranění As
$\text{Cl}^-$	$\text{HOCl}$	téměř nulová	
$\text{Br}^-$	$\text{HOBr}, \text{OBr}^-, \text{BrO}_3^-$	průměrná	možná bromace organických sloučenin, bromičnan je toxický vedlejší produkt
$\text{I}^-$	$\text{HOI}/\text{OI}^-, \text{IO}_3^-$	rychlá	
$\text{HOCl}/\text{OCl}^-$	$\text{ClO}_3^-$	pomalá	ztráta volného chloru
Chloraminy, Bromaminy		průměrná	ztráta vázaného chloru
$\text{ClO}_2, \text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_3^-, \text{ClO}_3^-$	rychlá rychlá	ztráta volného oxidu chloričitého

Tab. 5: Stupeň odstranění organických látek během ozonizace v úpravách pitné vody [1]

Sloučeniny	Stupeň odstranění v %	Poznámka
Chuť a zápach	20–90	specifický zdroj
Methylisoborneol, geosmin	40–95	zlepšení využitím AOP: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a $\text{O}_3/\text{UV}$
Alkany	<10	
Alkeny a chlorované alkeny	10–100	důležitý obsah chloru, AOP podpůrná oxidace
Aromáty a chloraromáty	30–100	výše halogenované fenoly jsou obtížněji oxidovatelné
Aldehydy, alkoholy, karboxylové kyseliny	nízký	běžné produkty ozonizace, snadno biodegradibilní
Dusík obsahující alifatické sloučeniny a aromáty	0–50	AOP mohou zvýšit rychlost oxidace
Pesticidy	0–80	velmi specifické k sloučeninám, triaziny vyžadují AOP
Polyaromatické uhlovodíky	vysoká, až 100	

Oxidace ozonem ve vodné fázi je použita k rozmanitým účelům. Ozonizace je většinou zařazena na začátku procesu úpravy vody (preozonizace), po sedimentaci a před filtrací, nebo na obou místech [10].

Preozonizace se používá pro eliminaci anorganických látek, zbarvení, zápachu, chuti, turbidity a suspendovaných látek. Během tohoto kroku dochází k částečné degradaci organických látek přírodního původu (NOM), inaktivaci mikroorganismů a ke koagulaci a flokulaci. Ozonizace řazená po sedimentaci a před filtrací je zaměřena na degradaci mikropolutantů, odstranění prekuzorů tvorby trihalomethanů a na zvýšení biodegradability [8].

Ozon také poskytuje i další výhody při jeho aplikaci. Dochází k lepšímu odstraňování částic filtrací, což je dokázáno nižší turbiditou a menším počtem částic ve filtrované vodě. Při preozonizaci dochází ke snížení dávek koagulantu při čiření. Další nespornou výhodou je, že do upravované vody není zanášena cizí chemikálie [10].

Ačkoliv není mechanismus koagulace ozonem jasný, bylo navrženo několik možností. Jednou možností je oxidace kovových iontů za tvorby nerozpustných forem jako Fe(III). Dalé oxidace huminových látek za tvorby více polárních nebo chelatačních skupin, které vyvolávají koagulaci. A nakonec oxidativní disociace přirozených organických látek z koloidních částic jílu, což destabilizuje koloidy [12].

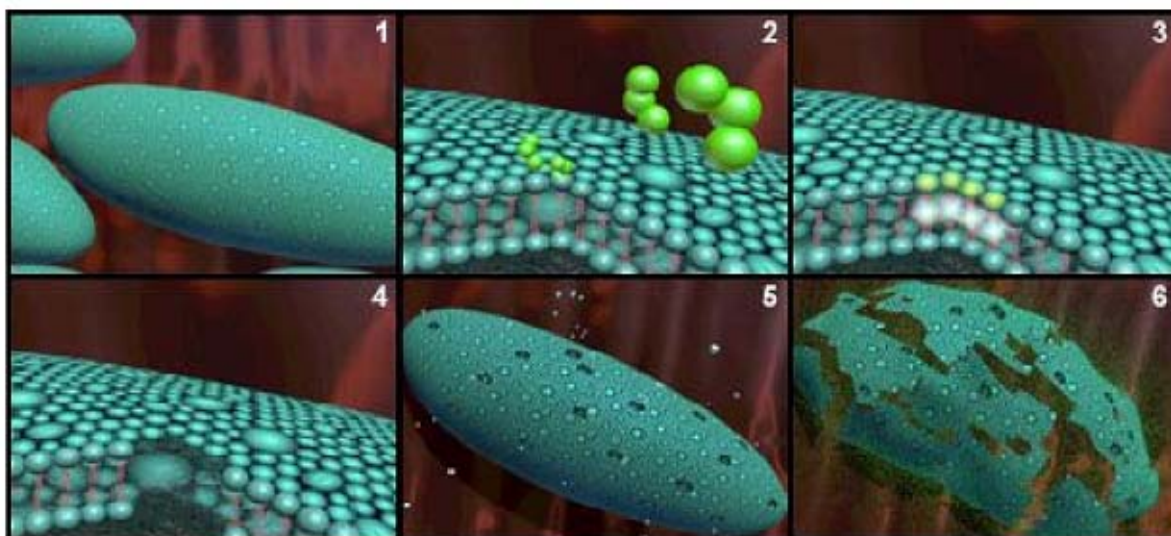
Organické molekuly reagují s ozonem a jsou často přeměněny na strukturně jednodušší organické molekuly, které jsou lépe biodegradabilní. Z tohoto důvodu obvykle následuje úpravu ozonem biofiltrace. Druhy filtračních médií zahrnují běžný písek, antracit, granulované aktivované uhlí (GAU), nebo jejich kombinace. GAU poskytuje vynikající biologickou oxidaci při použití k tomuto účelu nevyžaduje regeneraci nebo výměnu po dosti dlouhé období (roky) [10].

Co se týče odpadních vod, patří k nejnovějším aplikovaným postupům čištění odpadních vod kombinace postupů biologického čištění a chemické oxidace ozonem. V těchto případech se jedná o řízenou ozonizaci za účelem transformace rezistentních látek na látky biologicky rozložitelné. Zároveň se přitom eliminuje i případná toxicita odpadních vod, což umožňuje odstranění produktů ozonizace následnými biologickými procesy. V porovnání s úplnou mineralizací se při řízené ozonizaci snižuje i spotřebované množství ozonu. Ozonizace se používá u vod které obsahují nižší množství organických látek, jelikož při jejich vysokém obsahu by byl provoz neekonomický z důvodu vysoké spotřeby ozonu.

### **2.3.1 Dezinfekce ozonem**

Ozon usmrtí běžně se vyskytující bakterie až stokrát rychleji než chlor. Rychle a spolehlivě ničí i velmi odolné druhy nebo formy patogenních mikroorganismů, které nemohou být inaktivovány za přijatelných podmínek pomocí chloru a jiných používaných dezinfekčních činidel [13].

Kontakt s ozonem vede k rozpadu bakteriální buněčné stěny, také známého jako lýza. Tato metoda je účinnější než je tomu při použití chloru, kde dochází k difúzi do protoplazmy buňky a pasivování enzymů. Hladina ozonu 0,4 ppm po dobu čtyř minut se ukázala jako dostatečná pro zabití všech bakterií, virů, plísni a hub [14].



Obr. 2: Účinek ozonu na bakterie [15]

- 1) počítačem vygenerovaný obraz buňky bakterie
- 2) detail molekuly ozonu přicházející do kontaktu s buněčnou stěnou
- 3) ozon proniká buněčnou stěnou a vytváří v ní otvor
- 4) detail účinku ozonu na buněčnou stěnu
- 5) buňka bakterie po kontaktu s několika molekulami ozonu
- 6) zničení buňky ozonem (rozštěpení buňky)

Pro účinnou dezinfekci musí být dávka ozonu dostatečně velká, aby byl v roztoku udržován nadbytek reziduálního ozonu, a tím bylo zaručeno, že se do přímého kontaktu s ozonem dostanou všechny živé organismy. Ozon bude deaktivovat viry i při velmi nízkých zbytkových koncentracích [14].

### 2.3.2 CT faktor

Ve vodě se nachází značné množství mikrobiologických kontaminantů (bakterií, virů, plísní a prvoků) jejichž inaktivace vyžaduje rozdílné dávky ozonu. Rozsah jejich inaktivace nebo destrukce závisí na zbytkové koncentraci dezinfektantu ( $C$ , v jednotkách  $\text{mg.l}^{-1}$ ) a kontaktním časem ( $T$ , v minutách) [16].

Proto vznikl koncept nazvaný CT faktor. Součin  $CT$  vyjadřuje, jakou dobu zdržení je nutno zajistit při dané koncentraci dezinfektantu, abychom dosáhli snížení počtu mikroorganismů o dva řády. Z hodnot v Tab. 6 vyplývá, že ozon je o jeden až dva řády účinnější než chlor resp. chloraminy. Jak se dalo očekávat jsou bakterie citlivější vůči desinfekci než viry. Navíc účinnou inaktivaci odolných cyst (resp. oocyst) je možno zajistit pouze ozonem [17].

$CT$  faktoru je vyjádřen v jednotkách  $\text{mg.min.l}^{-1}$ , nebo  $\text{g.min.m}^{-3}$ . Čas  $T$  musí být uvažován jako skutečná kontaktní doba v kontaktní nádrži, stanovená jako retenční čas při 10 % průtoku vody. V tomto čase  $T_{10}$ , je 90 % vody stále v kontaktní nádrži, ale kritérium je vztaženo na tu část, která měla nejkratší kontaktní dobu [18].

Tab. 6: *C.T faktor [mg.min.l<sup>-1</sup>] [18]\**

Mikroorganismus	Ozon pH 6 až 7	Chlor pH 6 až 7	Chloramin pH 8 až 9	Chlordioxid pH 6 až 7
<i>E. coli</i>	0,02	0,03 – 0,05	95 – 180	0,4 – 180
Poliovirus 1	0,1 – 0,2	1,1 – 2,5	770 - 3500	0,2 – 6,7
Rotavirus	0,006 – 0,06	0,01 – 0,05	2810 - 6480	0,2 – 2,1
cysty <i>Giardia</i> <i>lamblia</i>	0,5 – 1,6	30 - 150	750 - 2200	10 - 36
oocysty <i>Cryptosporidia</i>	2,5 – 18,4	7200	7200 (1 log)	78 (1 log)

\*nutný pro 99% inaktivaci hlavních patogenních v teplotním rozsahu 5 – 25°C

Dosažení dezinfekce ozonem vyžaduje, aby byl zajištěn dostatečný přísun ozonu. Toto je nezbytné k produkci takových zbytkových koncentrací ozonu, které mohou být použity k výpočtu hodnoty CT. Hodnota CT poté slouží k potvrzení toho, že bylo dosaženo dostatečné dezinfekce. Tudíž všechny rychle reagující organické a anorganické složky budou zoxidovány dříve, než bude moci být potvrzena dezinfekce [10].

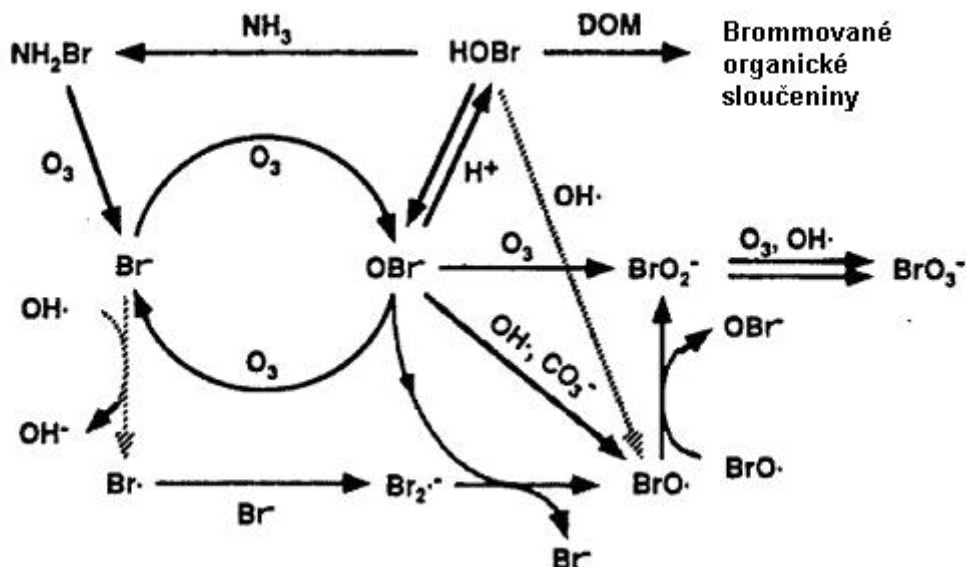
### 2.3.3 Vedlejší produkty ozonizace

Běžné vedlejší produkty ozonizace jsou karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem a aldehydy. Minimalizace aldehydů a dalších vedlejších produktů vzniklých ozonizací je v pitné vodě velmi žádoucí. Při reakci aldehydů s chlorem může dojít k produkci problematických halogenovaných vedlejších produktů jako např. chlorkyany a chloralhydrát. Aldehydy mohou být také příčinou nepříjemné pachutě vody. Jejich produkce závisí na několika proměnných, a to na dávce ozonu, pH vody a koncentraci NOM [19].

Například formaldehyd je dráždivá a karcinogenní látka. Směrnice doporučují maximální koncentraci 900 µg.l<sup>-1</sup>. Ozon sám o sobě neposkytuje vedlejší produkty dezinfekce typu haloformů a halooctových kyselin. Ozonizačním štěpením makromolekulárních organických látek však může vznikat nový podíl prekursorů tvorby haloformů a následným dávkováním chloru při dezinfekci pak mohou vznikat i vyšší koncentrace těchto látek, než když není použita preozonizace [20].

Další vedlejší produkt používání ozonu jsou bromičnany, které vznikají oxidací stopových koncentrací bromidů a bromované organické sloučeniny. Bromičnany (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) byly označeny jako potenciální karcinogeny. Jejich maximální průměrná koncentrace během roku je stanovena na 10 µg.l<sup>-1</sup> (USEPA, 1998). Koncentrace jednovazebných organických molekul nejsou regulovány, ale jsou běžně odstraněny na biologických filtrech, čímž se minimalizuje potenciální nárůst bromičnanů uvnitř distribučního systému. Bromované organické sloučeniny jsou regulovány limity pro celkový obsah trihalomethanů (TTHM). Pro upřesnění je nutno dodat, že bromované organické sloučeniny vznikají i v nepřítomnosti ozonu při reakci s chlorem [10].

Minimalizace tvorby bromičnanů se může uskutečnit dvěma způsoby. V jednom případě se jedná o předúpravu s ClO<sub>2</sub> a v druhém případě pomocí Cl<sub>2</sub> následovaného přidavkem NH<sub>3</sub>. Tyto procesy jsou založeny na snížení koncentrace hydroxylového radikálu, který způsobuje tvorbu bromičnanů během počáteční fáze. Kombinací těchto metod se snížením pH, což vede k dalšímu snížení produkce hydroxylových radikálů, jsme schopni snížit tvorbu bromičnanů přibližně 30krát [21].



Obr. 3: Schéma reakce ozonu a bromidového iontu organických látek [9]

## 2.4 Příprava ozonu

Ozon je nestabilní plyn a nemůže být skladován delší dobu. Z toho důvodu musí být vyráběn na místě. V současnosti je ozon vyráběn následujícími technologiemi: fotochemicky (UV záření); koróna (tichý elektrický výboj) a elektrochemicky (elektrolýza vodného roztoku) [2].

Současné přístroje pro výrobu ozonu jsou mnohem komplikovanější než technologie používané převážně v 60. a 70. letech. Co se týče nejčastěji využívané metody výroby ozonu pomocí tichého elektrického výboje, lze konstatovat, že současný pokrok v oblasti ozonizátorů v posledním desetiletí (středně frekvenční napájení, vysoká koncentrace ozonu, kyslík jako pracovní plyn) a pokles cen granulovaného aktivovaného uhlí změnily představu, že ozonizace musí být spojena rovněž s vyššími náklady. Náklady na ozonizaci byly radikálně sníženy zavedením kyslíku jako plnicího plynu místo vzduchu, a také významnými změnami v konstrukci ozonizátorů. V současné době je dosahováno koncentrace ozonu přesahující 10 hm.%. Tomu odpovídá 40% úspora ve spotřebě kyslíku ve srovnání s výkonem 6 hm.% obvyklým ke konci osmdesátých let. To vše vedlo k dramatickému snížení provozních nákladů [18].

### 2.4.1 Korónový proces

Korónový výboj v suchém plynu obsahujícím kyslík je v současnosti nejvíce využívaná metoda výroby ozonu pro potřeby úpravy vody. Tvorba ozonu elektrickým výbojem je založena na nehomogenním korónovém výboji vedeném ve vzduchu nebo kyslíku, kde se proudová hustota pohybuje v rozmezí 100 až 1000 A.cm<sup>-2</sup> [1].

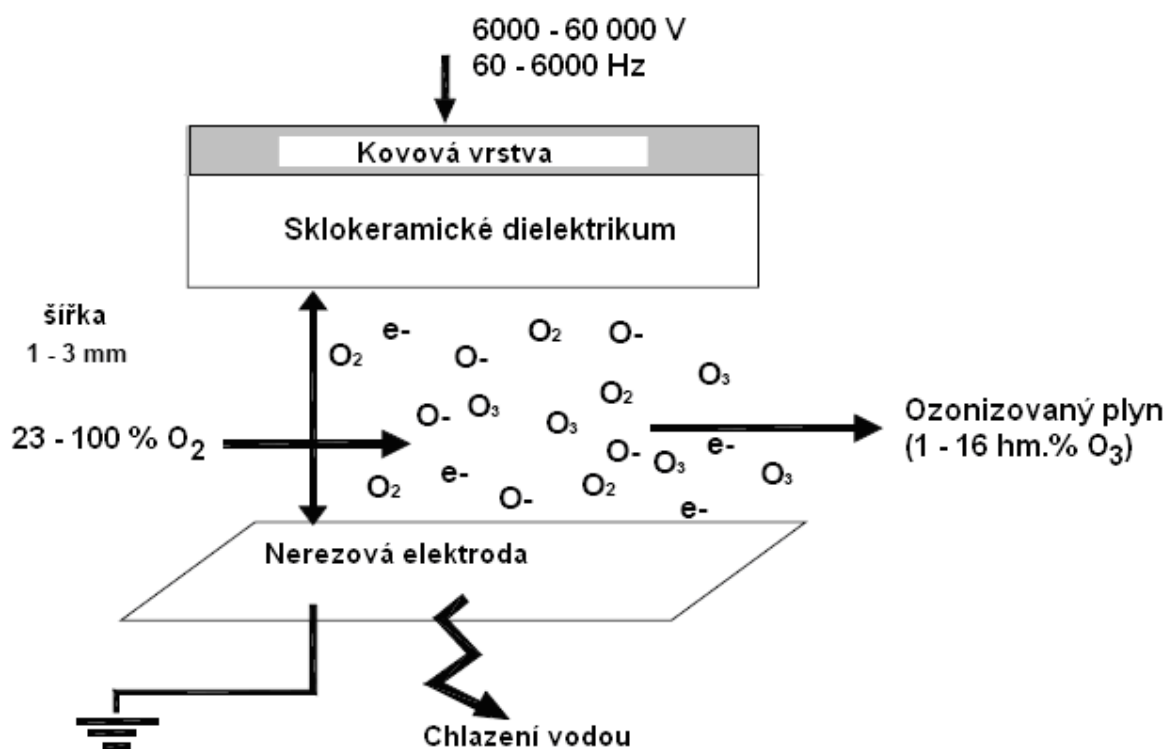
Dochází zde k reakcím mezi oxidovanými složkami ( $\text{O}^+ + \text{O}_2$ ) v plynné fázi za tvorby molekuly  $\text{O}_3$  a tvorba je usnadněná volnými elektrony, které vznikají při výboji [2].

Plyn obsahující kyslík proudí přes výbojovou komoru, která je umístěna uvnitř generátoru ozonu (Obr. 4). Komora je široká až 3 mm v nízkofrekvenčních vzduchem plněných systémech (21 %obj kyslíku). U středně frekvenčních generátorů ozonu plněných vysoce čistým vzduchem (>90 %obj kyslíku) má šířku do 0,3 mm. Na jedné komory je skleněné, nebo keramické dielektrikum a na straně druhé elektroda z nerezové oceli. K dielektriku je připojen jednofázový vysokonapěťový střídavý proud k produkci elektronového toku rovnoměrně přes komoru. Koncentrace ozonu ve



vyprodukovaném plynu se pohybuje v rozsahu od 1 hm.% až 4 hm.% (většinou 1-2,5 hm.%) pro vzduchem plněné a 6 hm.% až 16 hm.% (většinou 8-12 hm.%) pro kyslíkem plněné systémy [10]. Výstupní koncentrace ozonu je poté řízena regulací průtoku plynu obsahujícího kyslík a použitým napětím v generátoru [10].

Tato technologie vykazuje poměrně nízkou spotřebu energie ( $\sim 10 \text{ W h g}^{-1}$ ), což je důležitý faktor při výběru zařízení k produkci ozonu [2].



Obr. 4: Schéma generátorů ozonu založených na elektrickém výboji [10]

Potřebné napětí je úměrné tlaku plnicího plynu v generátoru a šířce výbojové komory. Teoreticky by byly největší výtěžky (ozon vyprodukovaný na jednotkovou plochu dielektrika) dosahovány při vyšším napětí, velké dielektrické konstantě a úzkém dielektriku. Tyto parametry mají však svá praktická omezení. Se stoupajícím napětím jsou elektrody a dielektrické materiály náchylnější k selhání. Provoz při vyšších frekvencích produkuje vyšší koncentrace ozonu a vyšší teplo, což vyžaduje účinnější chlazení k prevenci rozpadu ozonu [9].

Mnoho starších zařízení dosahovalo spotřeby energie v rozsahu 10 až 25 kWh na kg vyprodukovaného ozonu. Současné generátory ozonu se v závislosti na plnicím plynu a výstupní koncentraci ozonu přibližují hodnotám  $10 \text{ kWh.kg}^{-1}$  pro vzduch a  $4 \text{ kWh.kg}^{-1}$  pro kyslík při nízkých koncentracích ozonu [22].

Ještě by mělo být zmíněno, že teoretická specifická energie potřebná pro rozštěpení molekuly kyslíku k tvorbě ozonu je  $0,820 \text{ kWh na kg O}_3$ . Skutečná potřebná specifická energie je mnohem vyšší (10krát až 20krát), což je způsobeno neefektivností, jelikož zde dochází k vysokým ztrátám. Většina elektrické energie vstupující do generátoru ozonu, zhruba 85 %, se ztrácí jako teplo. Z tohoto důvodu je nutné zajistit dostatečné chlazení [9, 10].

## 2.4.2 Volba plynu pro přípravu ozonu

Pro optimální provoz generátoru ozonu je nezbytné, aby plnicí plyn na vstupu generátoru splňoval následující požadavky. Musí: [23]

- mít vysoké procento kyslíku
- být bez nečistot, které mohou negativně ovlivnit proces výroby ozonu
- být suchý (absolutní vlhkost maximálně  $0,0000067 \text{ kg.kg}^{-1}$ , odpovídající rosnému bodu  $-60^\circ\text{C}$  při 100 kPa)
- mít nízkou teplotu (maximální teplota přibližně  $25^\circ\text{C}$ )
- mít dost vysoký tlak k zajištění správného provozu generátoru ozonu a absorpčních procesů

Ozonizátory využívají jako plnicí plyn vzduch, čistý kyslík, nebo směs obou. Vysoce čistý kyslík může být zakoupen a skladován jako kapalný (LOX), nebo může být vyráběn na místě kryogenním procesem s vakuovou obrácenou adsorpcí (VSA), nebo tlakovou obrácenou adsorpcí (PSA) [9].

V korónovém výboji musí být použit suchý plyn, jelikož z hlediska ochrany generátoru je nutné zamezit tvorbě kyseliny dusičné vznikající v přítomnosti vlhkosti. Ta může poté způsobovat korozi. V normálním provozu vhodně navržených systémů je získáno maximálně 3 až 5 g kyseliny dusičné na jeden kilogram ozonu vyrobeného ze vzduchu [1].

Malá zařízení zpravidla vystačí se vzduchem jako zdrojem kyslíku pro výrobu ozonu, avšak střední a velká zařízení (od výkonnosti asi 0,5 kg ozonu za hodinu) pracují úsporněji s čistým kyslíkem [24].

### 2.4.2.1 Vzduch jako plnicí plyn

Vzduchem plněné systémy pro výrobu ozonu jsou komplikované, což je způsobeno tím, že plnicí vzduch musí být řádně upraven, aby se předešlo poškození generátoru ozonu [9].

Je nutné brát v úvahu, že po takovýchto úpravách obsahuje vzduch stále  $\text{N}_2$ . V přítomnosti ozonu a atomů kyslíku je dusík oxidován přes  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}_3$  až do nejvyššího oxidačního stavu  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Přítomnost dusíku poskytuje mnoho reakčních drah pro tvorbu molekul ozonu, a tím velmi zvyšuje účinnost generátoru ozonu. Tudíž je vyprodukovaná koncentrace ozonu ze vzduchu ( $\sim 21 \% \text{ O}_2$ ) vyšší než by se dalo teoreticky očekávat podle dané koncentrace kyslíku ve vzduchu. Aktuální chemické reakce, které se vyskytují při výrobě ozonu ze suchého vzduchu, jsou komplexnější než u ozonu vyráběného z kyslíku. Komplexnost je způsobena doplňkovou iontovou strukturou ( $\text{N}^+$  a  $\text{N}_2^+$ ), excitací a disociací molekul dusíku v plnicím plynu [25].

$\text{N}_2\text{O}$  a  $\text{NO}$  vznikají během prvních 10 ns po zahájení mikrovýboje. Hlavní reakce vedoucí k tvorbě  $\text{N}_2\text{O}$  zahrnuje metastabilní excitovanou  $\text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_u^+)$  molekulu [22]:



Oxid dusný je tvořen hlavně následujícími reakcemi:



Reakce 3 vede k dalším atomům kyslíku, které mohou nakonec tvořit ozon.

Zde jsou další dvě reakční dráhy:



Dále je důležité zmínit se o tom, že při velmi vysokých specifických energiích se drasticky mění chování výboje, kdy se tvorba ozonu zhroutí a všechen dříve vyrobený ozon je zničen (stav otravy výbojem, ozone-less mód) [22].

#### **2.4.2.2 Kyslík jako plnicí plyn**

Systémy plněné kapalným kyslíkem jsou relativně jednoduché a skládají se ze zásobních tanků, odpařovačů k převedení do plynné fáze, filtrů odstraňujících nečistoty a regulátorů tlaku k omezení tlaku plynu na generátor ozonu [9].

Použitím kyslíku, nebo obohacením plnicího vzduchu o kyslík se zvýší výrobní kapacita generátoru 1,7 až 2,5krát, vzhledem k systémům plněným vzduchem. Vyšší produkce ozonu je dosaženo těsnějším rozmístěním molekul plynu a použitím vyšší frekvence elektrického proudu. Jak již bylo zmíněno, dalo by se očekávat zvýšení produkce ozonu zhruba 5krát (vzduch 21 %  $O_2$  oproti 100 %  $O_2$ ). To je ovlivněno vyšší účinností při použití vzduchu jako plnicího plynu díky dalším reakčním drahám v přítomnosti dusíku [1].

### **2.5 Směšování ozonu s vodou**

Účinnost ozonu při dezinfekci a oxidaci je ovlivněna reakční kinetikou ozonu a rychlostí hmotnostního přestupu ozonu z plynné fáze do kapalné. To ovlivňuje koncentraci ozonu ve vodné fázi. Tudíž proces ozonizace značně závisí na parciální koncentraci ozonu v plynné fázi (směs  $O_2 + O_3$ ) a na rychlosti hmotnostního přestupu ozonu. Koncentrace ozonu v plynné fázi je limitována systémem generujícím ozon. Avšak distribuci ozonu v kapalné fázi ovlivňuje směšovací systém. Nejeefektivnější způsob, jak zvýšit hmotnostní rychlost přestupu ozonu je zvýšení interfaciální plochy dostupné pro přestup hmoty a to snížením velikosti bublin plynu dispergovaného v roztoku a také zvýšením jejich doby setrvání v reaktoru [2].

#### **2.5.1 Zařízení pro směšování ozonu s vodou**

Po rozpuštění ozonu ve vodě dochází k jeho reakcím s organickými a anorganickými složkami včetně patogenů. Ozon, který není během kontaktu rozpuštěn, odchází z mísiče jako úletový ozon. Běžně je požadována efektivita přestupu ozonu do vody vyšší než 80 % [9].

Současné mísiče používané v úpravě vody obsahují různé ponorné vývody (trysky, rozprašovače, gumové membrány a elektrostatické rozprašovače mikrobublin). Tyto zařízení dodávají kinetickou energii velkému objemu tekutiny, aby zajistily účinnou dispergaci bublin. Koncentrace produkované generátory ozonu jsou však stále nízké, takže účinnost přestupu do kapalné fáze je extrémně významné kritérium. Z tohoto důvodu jsou používány velmi hluboké a kryté kontaktní komory, kde je směs  $O_2/O_3$  všeobecně rozptýlena ode dna komory v jemných bublinách, což zajišťují promíchání vody i dosažení maximálního hmotnostního přestupu [2].

Výroba směšovačů je doménou specializovaných firem a tyto systémy se neustále vyvíjí. Proto zde budou uvedeny jen základní typy. Běžné metody rozpouštění ozonu jsou [9]:

- směšovače s rozprašováním bublin
- injektory
- turbínové mixéry

### 2.5.2 Destrukce uvolněného ozonu

Protože je ozon toxický plyn, je nutné jeho nezreagovaný podíl vystupující z reaktoru odstranit. Koncentrace tohoto úletového ozonu jsou většinou vysoko nad smrtelnou koncentrací. Proto je jeho destrukce nezbytná před jeho uvolněním do atmosféry. Jednotka pro destrukci uvolněného plynného ozonu je navržena k redukci koncentrace na 0,1 ppm ozonu podle objemu, což je současný limit OSHA pro vystavení pracovníku při 8 hodinové směně [9].

Čtyři základní metody destrukce nadbytku ozonu jsou [3]:

- termální destrukce (zahřátí plynů na 300-350°C po 3 s)
- termální katalytická destrukce
- katalytická destrukce (s kovovými katalyzátory, nebo oxidy kovů)
- vlhké GAU (často používané v malých evropských úpravnách a pro bazény)

### 2.6 Rozpad ozonu ve vodě

Kinetika a mechanismus rozpadu vodního ozonu jsou studovány na různých úrovních již po desetiletí. Výsledky se shodují v tom, že reakce rozpadu ozonu je komplikovaná radikálová řetězová reakce, ačkoli nedávné studie zpochybňují tento názor do jisté míry za kyselých podmínek [7].

Mnoho studií ohledně rozpadu ozonu ve vodě je z velké části postaveno na popsání celkové kinetiky pro „čistou vodu“. Avšak tento systém je z kinetického hlediska komplexní, protože primární rozpad ozonu produkuje volné radikály, které mohou být buď zachytávány pohlcovači HO• radikálů (scavengery), nebo dále reagovat s ozonem za produkce dalších volných radikálů a tím urychlovat rozpad ozonu. Kinetika takovéto řetězové reakce závisí na mnoha parametrech, které doposud nebyly separovány a identifikovány. Srovnání dat v literatuře je proto obtížné a výsledky různých autorů si vzájemně odporují. Navržené rychlostní rovnice se liší dokonce v řádu reakce [26].

Na základě dat z dostupné literatury se ve druhé polovině osmdesátých let objevují dva velmi detailní kinetické modely (Tab. 7) interpretující výsledky za neutrálních a alkalických podmínek. Tyto modely obsahují pár běžných propagačních kroků, na druhé straně jsou esenciálně odlišné, pokud jde o iniciační kroky, počet a význam individuálních přenašečů řetězce a dominantních reakčních kroků [7].

Tab. 7: Rozpad ozonu ve vodném roztoku [4]

Gordon, Tomiyasu, Fukutomi		Hoigné, Staehelin, Bader	
<b>Iniciace</b>		<b>Iniciace</b>	
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_8} HO_2^- + O_2$	$40 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_{i1}} HO_2 \bullet + O_2^- \bullet$	$70 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$O_3 + HO_2^- \xrightarrow{k_{i2}} HO_2 \bullet + O_3^- \bullet$	$2.2 \times 10^6 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$		
<b>Propagace</b>		<b>Propagace</b>	
$HO_2 \bullet \xrightarrow{k_9} O_2^- \bullet + H^+$	$7.9 \times 10^5 \text{ sec}^{-1} \text{ }^{25}$	$HO_2 \bullet \xrightarrow{k_1} O_2^- \bullet + H^+$	$7.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$O_2^- \bullet + H^+ \xrightarrow{k'_9} HO_2 \bullet$	$5 \times 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$O_2^- \bullet + H^+ \xrightarrow{k'_1} HO_2 \bullet$	$5 \times 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$O_3 + O_2^- \bullet \xrightarrow{k_2} O_3^- \bullet + O_2$	$1.6 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$O_3 + O_2^- \bullet \xrightarrow{k_2} O_3^- \bullet + O_2$	$1.6 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$O_3^- \bullet + H_2O \xrightarrow{k_{10}} HO \bullet + O_2 + OH^-$	$20\text{--}30 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$O_3^- \bullet + H^+ \xrightarrow{k_3} HO_3 \bullet$	$5.2 \times 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$O_3^- \bullet + HO \bullet \xrightarrow{k_{11}} HO_2 \bullet + O_2^- \bullet$	$6 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$HO_3 \bullet \xrightarrow{k_4} O_3^- \bullet + H^+$	$3.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$O_3 + HO \bullet \xrightarrow{k_6} HO_2 \bullet + O$	$3 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$HO_3 \bullet \xrightarrow{k_5} HO \bullet + O_2$	$1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$HO_2^- + H^+ \xrightarrow{k_{12}} H_2O_2$	$5 \times 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$O_3 + HO \bullet \xrightarrow{k_6} HO_4 \bullet$	$2 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$H_2O_2 \xrightarrow{k'_{12}} HO_2^- + H^+$	$0.25 \text{ s}^{-1}$	$HO_4 \bullet \xrightarrow{k_7} HO_2 \bullet + O_2$	$2.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
<b>Terminace</b>		<b>Terminace</b>	
$O_3 + HO \bullet \xrightarrow{k_{T3}} O_3 + OH^-$	$2.5 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$HO_4 \bullet + HO_4 \bullet \xrightarrow{k_{T1}} H_2O_2 \bullet + 2O_3$	$5 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$HO \bullet + CO_3^= \xrightarrow{k_{C2}} OH^- + CO_3^- \bullet$	$4.2 \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$HO_4 \bullet + HO_3 \bullet \xrightarrow{k_{T2}} H_2O_2 \bullet + O_2 + O_3$	$5 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Hoigné, Staehelin a Bader (model HSB) [11] stanovili, že počátečním krokem je přenos atomu kyslíku z ozonu na hydroxylový iont, následovaný reverzibilním přenosem jednoho elektronu. Naproti tomu Gordon, Tomiyasu a Fukutomi (model GTF) [27] stanovili pouze přenos atomu ozonu. Nicméně základní reakcí obou mechanismů je počáteční reakce  $O_3$  s  $HO^-$ . Dále ještě odstranění peroxidového aniontového radikálu,  $O_2^{\bullet-}$ , a  $HO^{\bullet}$  radikálu v řetězové reakci [5].

Model HSB je platný pro neutrální pH a pro hodnoty blízké tomuto pH. GTF model byl ověřen pomocí pulzní radiolýzy při vysokých hodnotách pH (  $\text{pH} > 10$ ) [28].

Model GTF stanovuje následující iniciační sekvenci:

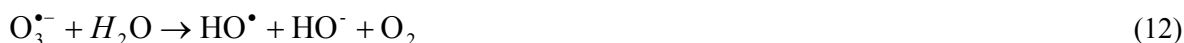


a naznačuje, že hlavní řetězový přenašeč je  $O_3^{\bullet-}$  radikál. Avšak modelové výpočty jsou jasným důkazem toho, že ani GTF ani HSB model v jejich originální formě neposkytuje dostatečnou interpretaci experimentálních pozorování. Usoudilo se, že bude potřeba dalších dodatečných studií k prozkoumání různých aspektů reakce, za účelem vyvinutí spolehlivějšího kinetického modelu. Evidentní nesrovnalosti vyvstávající z experimentálních komplikací a zjednodušených vyhodnocujících metod je potřeba vyjasnit [7].

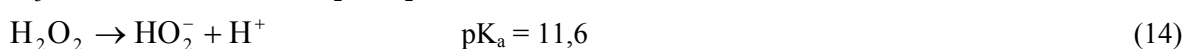
V destilované vodě je rozpad ozonu iniciován pouze reakcí s  $HO^-$ . Zdánlivá rychlostní konstanta reakce je  $k_{O_3,HO^-}^{\text{měřené}} = 210 \pm 20 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  a zjevná rychlost kinetiky prvního řádu konstantní pro rozpad ozonu ionty  $HO^-$  je  $k'_{HO^-} = 175.10^{\text{pH}-14} \text{ s}^{-1}$ . Tato hodnota je nízká ve srovnání s rychlostí rozpadu

ozonu hlášené pro destilovanou vodu. To je způsobeno sekundárními řetězovými reakcemi neidentifikovaných délek, které pravděpodobně řídí kinetiku rozpadu ozonu pro roztoky obsahující nedostatečnou koncentraci HO<sup>•</sup> scavengerů. Tudíž mohou HO<sup>•</sup> radikály dále reagovat s O<sub>3</sub>. Hoigné udává 3 různé hypotézy pro iniciaci HO<sup>•</sup> iontem v přítomnosti scavengerů, které zabraňují následným řetězovým reakcím ovlivňujícím rychlost rozpadu [26].

Hypotéza 1 (prodloužena o disociaci HO<sub>2</sub><sup>•</sup> a mechanismus přenosu elektronu)



Hypotéza 2



Následováno reakcemi 11 a 12

Hypotéza 3

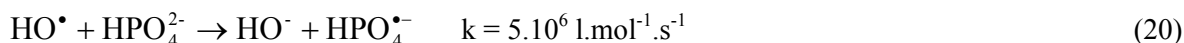
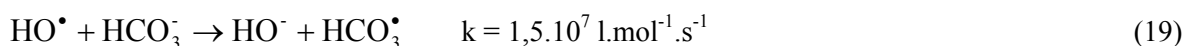
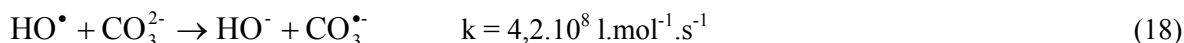
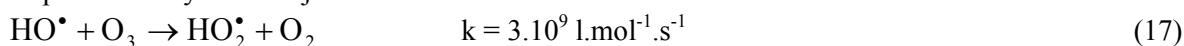


Následováno reakcí 12

Hypotéza 3 byla navržena pro sledování za extrémních podmínek (pH ~14). Protože bylo zjištěno, že celková reakce je prvního řádu s ohledem na koncentraci ozonu, musí se u obou předpokládat, že rychlost je limitována pouze iniciačním krokem (reakce 9 a 13). Předpokládá se, že následná reakce O<sub>2</sub><sup>•-</sup> s O<sub>3</sub> je rychlá a převládá kdykoli je koncentrace O<sub>3</sub> dominantní v porovnání s ostatními rozpuštěnými složkami reagujícími s O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. V obou hypotézách (1 a 2) je předpokládáno, že během iniciačního kroku dojde k rozpadu 3 molekul ozonu za předpokladu, že O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, O<sub>3</sub><sup>•-</sup> a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nejsou vychytávány dalšími reakcemi. Tímto nabývají rychlostní konstanty primární reakce HO<sup>•</sup> s O<sub>3</sub> hodnoty:

$$k_{\text{O}_3, \text{HO}^{\bullet}} = 1/3 k_{\text{O}_3, \text{HO}^-}^{\text{měřené}} = 70 \pm 7 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

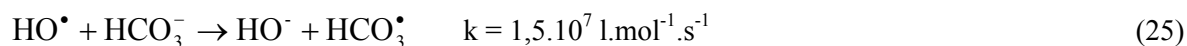
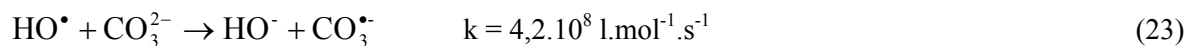
Všechny následné reakce v hypotézách 1 až 3 mohou být následovány interakcí HO<sup>•</sup> radikálu s dalšími molekulami O<sub>3</sub> jak je popsáno v reakci 17. Avšak scavengery jako uhlíčitany, fosforečnany, nebo rozpuštěné látky konkurují reakci 17.



Naproti tomu HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), které nejsou vychytány scavengery přispívají dále k rozpadu ozonu [26].

Ve zkratce je možné uvést, že rozpad ozonu probíhá řetězovým procesem, který může být vyjádřen fundamentálními reakcemi, založenými na dvou nejvýznamnějších modelech (modely HSB, GTF). Rozpad ozonu je katalyzován HO<sup>•</sup> ionty. Interakce O<sub>3</sub> s HO<sup>•</sup> vede k rozpadu dvou dalších molekul

ozonu a k regeneraci HO<sup>-</sup> iontu. Řetězový rozpad ozonu nastává jako výsledek reakcí, kterých se účastní HO<sup>•</sup> a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> radikály, jež iniciují další reakce. Terminace řetězce nastává při rekombinaci radikálů [29].



### 2.6.1 Kinetický model

Na základě modelů (HSB, GTF) vznikl nový kinetický model znázorněný v Tab. 8. Ten byl získán studií rozpadu ozonu jako funkce pH, koncentrace peroxidu vodíku a uhličitánových iontů. Jak je vidět rychlostní konstanty jednotlivých reakcí jsou odlišné od těch uváděných ve starší literatuře. To autor zdůvodňuje tím, že poměrně často docházelo k použití zjednodušených modelů, což vyústilo ve zkreslené rychlostní konstanty dokonce i v dobře navržených a řízených experimentech. Tudíž není divu, že kombinace těchto dat do detailních kinetických modelů poskytuje nepravdivou interpretaci celkového rozpadu ozonu. První model byl vyvinut studií závislosti rozpadu na pH. V dalších stádiích byl tento model rekalibrován zahrnutím kinetických drah získaných v přítomnosti uhličitánového iontu a peroxidu vodíku, oba odděleně i v kombinaci. Ve výsledných výpočtech bylo zaznamenáno okolo 60 kinetických drah při 260, 430 a 600 nm. Každá dráha byla brána jako průměr nejméně tří opakování a obsahovala nejméně 400 dat. Model také předpovídá koncentrační profily ozonidového iontu a uhličitánového iontového radikálu, s dostatečnou přesností, za různých experimentálních podmínek. Tyto výsledky poskytují důležitý náhled do detailů celkového procesu [7].

Tab. 8: Úplný kinetický model rozpadu vodného ozonu [7]

Reakce		Rychlostní konstanta <sup>a</sup>	
		Odpovídající	Literatura
$O_3 + OH^- = HO_2^- + O_2$	$k_{R1}$	$170 \pm 2$	40 – 220
$HO_2^- + O_3 = O_3^- + HO_2$	$k_{R2}$	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^6$	$5.5 \times 10^6$
$O_2^- + O_3 = O_3^- + O_2$	$k_{R3}$	$(7.0 \pm 0.6) \times 10^7$	$1.6 \times 10^9$
$O_3^- + OH = O_2^- + HO_2$	$k_{R4}$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{10}$	$8.5 \times 10^9$
$O_3^- + OH = O_3 + OH^-$	$k_{R5}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{10}$	$2.5 \times 10^9$
$OH + O_3 = HO_2 + O_2$	$k_{R6}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^8$	$(0.1 - 3.0) \times 10^9$
$O^- + HO_2^- = O_2^- + OH^-$	$k_{R7}$	$(3.2 \pm 0.4) \times 10^9$	$(0.04 - 1.0) \times 10^9$
$O^- + O_2^- (+ H_2O) = O_2 + 2OH^-$	$k_{R8}$	$1.7 \times 10^8$ b	$6.0 \times 10^8$
$O_3^- = O_2 + O^-$	$k_{R9}$	$5.0 \times 10^{-3}$ b	$(2.6 - 6.2) \times 10^3$
$(\log K = -5.7)$	$k_{-R9}$	$2.6 \times 10^9$ d	$(2.5 - 4.0) \times 10^9$
$HO_2 + OH^- = O_2^- (+ H_2O)$	$k_{R10}$	$1.0 \times 10^{10}$ c	
$(\log K = 9.0)$	$k_{-R10}$	$10$ d	
$H_2O_2 + OH^- = HO_2^- (+ H_2O)$	$k_{R11}$	$1.0 \times 10^{10}$ c	
$(\log K = 2.1)$	$k_{-R11}$	$7.6 \times 10^7$ d	
$OH + OH^- = O^- (+ H_2O)$	$k_{R12}$	$4.0 \times 10^{10}$ c	
$(\log K = 1.9)$	$k_{-R12}$	$5.4 \times 10^8$ d	
$H^+ + OH^- = (H_2O)$	$k_{R13}$	$1.0 \times 10^{11}$ c	
$(\log K = 13.77)$	$k_{-R13}$	$1.7 \times 10^{-3}$ d	
$OH + O_2^- = O_2 + OH^-$	$k_{R14}$	$7.8 \times 10^8$ b	$(0.7 - 1.0) \times 10^{10}$
$OH + H_2O_2 = HO_2^- (+ H_2O)$	$k_{R15}$	$2.7 \times 10^7$ b	$(1.7 - 6.5) \times 10^7$
$OH + HO_2^- = O_2^- (+ H_2O)$	$k_{R16}$	$(8.4 \pm 0.5) \times 10^9$	$(5.6 - 8.3) \times 10^9$
$OH + OH = H_2O_2 (+ H_2O)$	$k_{R17}$	e	$(5.6 - 8.3) \times 10^9$
$OH + HO_2 = O_2 (+ H_2O)$	$k_{R18}$	e	$(0.7 - 1.5) \times 10^{10}$
$O^- + H_2O_2 = O_2^- (+ H_2O)$	$k_{R19}$	e	$5.0 \times 10^7$
$O^- + O^- (+ H_2O) = HO_2^- + OH^-$	$k_{R20}$	e	$8.0 \times 10^9$
$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} (+ H_2O)$	$k_{R21}$	$5.0 \times 10^9$ c	
$(\log K = 3.47)^d$	$k_{-R21}$	$1.7 \times 10^6$ d	
$CO_3^{2-} + OH = CO_3^- + OH^-$	$k_{R22}$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^8$	$(2.0 - 4.2) \times 10^8$
$CO_3^- + O_3^- = CO_3^{2-} + O_3$	$k_{R23}$	$(3.6 \pm 0.8) \times 10^7$	$6.0 \times 10^7$
$CO_3^{2-} + O^- (+ H_2O) = CO_3^- + 2OH^-$	$k_{R24}$	$< 1.0 \times 10^7$ b	$1.0 \times 10^7$
$HCO_3^- + OH = CO_3^- (+ H_2O)$	$k_{R25}$	$< 2.0 \times 10^7$ b	$(0.9 - 4.9) \times 10^7$
$HCO_3^- + O_2^- = CO_3^- + HO_2^-$	$k_{R26}$	$< 5.0 \times 10^4$ b	$(1.0 - 2.0) \times 10^6$
$CO_3^- + O_2^- = CO_3^{2-} + O_2$	$k_{R27}$	$(6.8 \pm 0.4) \times 10^9$	$(0.4 - 1.5) \times 10^9$
$CO_3^- + H_2O_2 = HCO_3^- + HO_2$	$k_{R28}$	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^8$	$8.0 \times 10^5$
$CO_3^- + HO_2^- = CO_3^{2-} + HO_2$	$k_{R29}$	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^8$	$6.0 \times 10^7$

<sup>a</sup> rychlostní konstanty nultého ( $\text{mol.l}^{-1}$ ), prvního ( $\text{s}^{-1}$ ) a druhého ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) řádu.

<sup>b</sup> odhad na základě sensitivní analýzy.

<sup>c</sup> za předpokladu kontroly difúze.

<sup>d</sup> vypočítáno z terminační konstanty a rovnovážné konstanty.

<sup>e</sup> zanedbatelné za daných podmínek.



### 2.6.2 Přímá reakce

Ozonizační reakce mohou probíhat dvěma způsoby: přímou oxidací ozonem a nepřímou oxidací volnými hydroxylovými radikály. Obě reakce probíhají současně, tudíž je obtížné je od sebe rozlišit a studovat jejich reakční mechanismus. Rychlost tvorby  $\text{HO}^\bullet$  je závislý na hodnotě pH. S rostoucím pH roste i rychlost jeho tvorby [30].

Obvykle, za kyselých podmínek ( $\text{pH} < 4$ ), převažuje přímá reakce. Při  $\text{pH} \geq 10$  se mechanismus reakce mění na nepřímý. Přímá oxidace organických sloučenin ozonem je selektivní reakce s malou rychlostní konstantou reakce, typicky v rozmezí  $k_d = 1,0 - 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [31].

Ozon je silný elektrofil a reaguje rychle s organickými a anorganickými sloučeninami přenosem kyslíkového atomu. Díky dipólové struktuře ozonu dochází k cyklo adici na násobné vazby (Criegeeho mechanismus) za tvorby ozonidů. Reaktivita je zvýšena elektron donorní skupinou a snížena elektron akceptorní skupinou. V případě elektron akceptorní skupiny se ozon chová jako nukleofil [5].

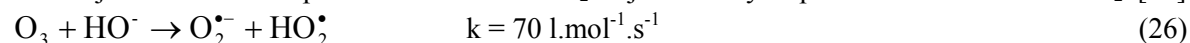
Všeobecně reagují mnohem rychleji ionizované nebo disociované formy organických sloučenin, než nedisociované formy. Tím pádem má pH vliv i na přímou reakci ozonu. Olefiny bývají reaktivnější než aromatické sloučeniny se stejnými substituenty. Přímá reakce s ozonem probíhá, pokud je radikálová reakce inhibovaná. Tudíž voda buď obsahuje malé množství iniciátorů, nebo obsahuje vysoké množství scavengerů, které terminují řetězovou reakci rozpadu ozonu. Se stoupající koncentrací scavengerů směřuje oxidační mechanismus k přímé reakci. Proto hraje anorganický i organický uhlík významnou roli [31].

### 2.6.3 Nepřímá reakce

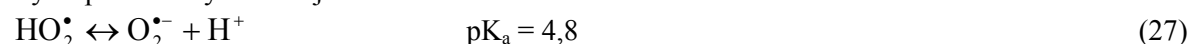
Nepřímá reakční cesta zahrnuje oxidaci pomocí radikálů, které vznikají během rozpadu ozonu. Hydroxylový radikál ( $\text{HO}^\bullet$ ) reaguje neselektivně a má velmi vysoký redoxní potenciál. Z toho důvodu je mnohem účinnějším oxidantem než samotný ozon [2].

Vznikající  $\text{HO}^\bullet$  radikál reaguje s rozpuštěnými organickými látkami. Některé funkční skupiny přítomné v organických molekulách reagují s  $\text{HO}^\bullet$  za tvorby organických radikálů, které jsou v přítomnosti kyslíku oxidovány. Mnoho organických a anorganických látek reaguje s  $\text{HO}^\bullet$  radikálem za vzniku sekundárních radikálů, které však nevedou k regeneraci  $\text{HO}_2^\bullet$  a  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . To tudíž vede k terminaci řetězové reakce [28].

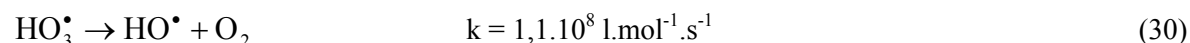
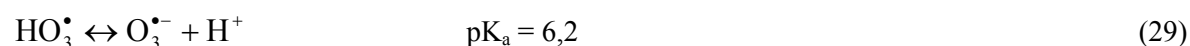
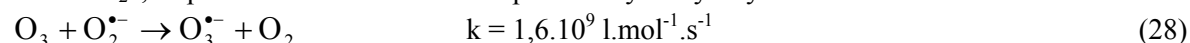
Prvním krokem nepřímé reakce je rozpad ozonu, urychlený iniciátory jako jsou  $\text{HO}^\bullet$  a  $\text{HO}_2^\bullet$ . Následně vznikající hydroxylové radikály ( $\text{HO}^\bullet$ ) se chovají jako sekundární oxidanty. Reagují neselektivně a okamžitě s rozpuštěnými látkami. Rychlostní konstanta pro jejich reakce je  $k = 10^8 - 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , což je zhruba o 7 řádů více než je tomu u přímých reakcí ozonu. Radikálová cesta je velice komplexní a je ovlivněna mnohými látkami. Hlavní reakce a produkty této radikálové řetězové reakce vychází ze dvou nejvýznamnějších modelů (modely HSB, GTF). Reakce ozonu s hydroxylovým iontem vede ke vzniku jednoho radikálu peroxidového anionu  $\text{O}_2^{\bullet-}$  a jednoho hydroperoxidového radikálu  $\text{HO}_2^\bullet$  [31].



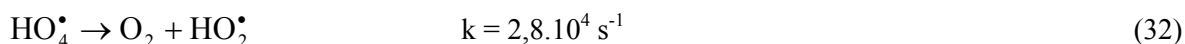
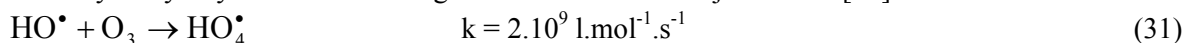
Hydroperoxidový radikál je v acido-bazické rovnováze



Radikál ozonidového anionu ( $\text{O}_3^{\bullet-}$ ), vznikající reakcí ozonu s radikálem peroxidového anionu  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , se po reakci s  $\text{H}^+$  okamžitě rozpadá na hydroxylový radikál.



Tento hydroxylový radikál může reagovat s ozonem následující cestou [31]:



Díky rozpadu  $\text{HO}_4^\bullet$  na kyslík a hydroperoxidový radikál může začít řetězová reakce nanovo. Látky, které reagují s  $\text{HO}^\bullet$  za tvorby peroxidových radikálů ( $\text{O}_2^\bullet$  a  $\text{HO}_2^\bullet$ ) podporují řetězovou reakci a nazývají se propagátory. Organické molekuly (R) se mohou chovat také jako propagátory. Některé z nich obsahují funkční skupiny, které reagují s  $\text{HO}^\bullet$  a produkují radikály  $\text{R}^\bullet$ .



V přítomnosti kyslíku vznikají organické peroxoradikály  $\text{ROO}^\bullet$ . Ty mohou dále reagovat za tvorby  $\text{O}_2^\bullet$  a  $\text{HO}_2^\bullet$  a tak dále propagovat řetězovou reakci.



Experimentální důkaz o existenci  $\text{HO}_4^\bullet$ , nezbytný pro ověření reakční cesty, kterou navrhl Hoigné, chybí. Tyto radikály se nenacházejí v modelu GTF. Nicméně se modely shodují v tom, že rozpad ozonu, který může být iniciován hydroxidovým iontem, vede k řetězové reakci a produkci rychle reagujících a tudíž neselektivních hydroxylových radikálů. To také znamená, že  $\text{HO}^\bullet$  radikály mají velmi krátký poločas rozpadu (např. méně než 10  $\mu\text{s}$  při počáteční koncentraci  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Díky jeho elektrofilním vlastnostem  $\text{HO}^\bullet$  reaguje v místě s nejvyšší elektronovou hustotou cílové molekuly [31]. Délka této řetězové reakce závisí na relativní rychlosti kterou vznikající radikály reagují s ozonem v porovnání s reakcemi s ostatními rozpuštěnými látkami přítomnými v roztoku. Proto mohou být takovéto řetězové reakce důležité v destilované vodě, spíše než v pitné vodě nebo v některých typech odpadní vody, kde mohou hydrogenuhličitany a organické nečistoty významně vychytávat  $\text{HO}^\bullet$  radikály [26].

Pokud mluvíme o nepřímé reakci ozonu a jejímu využití při oxidaci rozpuštěných látek je nezbytné zajistit takové podmínky, při kterých bude vyprodukováno značné množství hydroxylového radikálu, který bude schopný reagovat s cílovými sloučeninami. V této souvislosti je vhodné se zmínit o pokročilých oxidačních procesech.

## 2.7 Pokročilé oxidační procesy

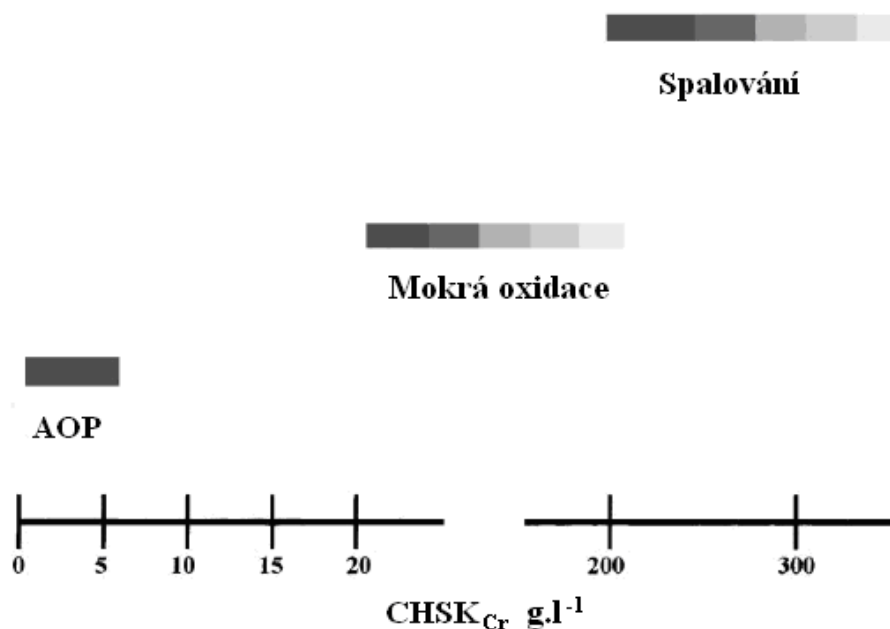
Principiálně by měl být ozon schopen oxidace anorganických látek na jejich nejvyšší oxidační stav a látek organických na oxid uhličitý a vodu. Avšak v praxi je ozon velmi selektivní v jeho oxidačních reakcích. U reakcí s organickými látkami je ozon nejužitečnější při štěpení násobných vazeb a aromatických systémů, ale dokonce i v těchto případech můžou být rychlosti oxidace poměrně pomalé pro požadavky na úpravu vody [32].

Mohou nastávat obtíže při oxidaci některých polutantů, jako například u nasycených látek geosimu, nebo 2-metylizoborneolu, které způsobují zápach a zbarvení vody. Z těchto důvodů byly vyvinuty strategie pro zvýšení tvorby hydroxylového radikálu, jako vysoce účinného neselektivního oxidantu, který může tyto látky úplně rozložit [18].

Pokročilé oxidační procesy (AOP) byly definovány jako chemická oxidace cílových organických a anorganických polutantů ve vodné fázi procesem zahrnujícím hydroxylové radikály. Tyto radikály jsou zde produkovány v dostatečném množství, aby ovlivnily čištění vody. Hydroxylový radikál reaguje velmi rychle s mnoha organickými látkami s rychlostní konstantou v rozmezí  $10^8$  až  $10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . AOP zahrnuje několik různých metod, avšak ty zahrnující ozon jsou  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a lze sem řadit i ozonizaci při vysokém pH [33].

Pro čištění odpadní vody jsou preferovány biologické procesy čištění, jelikož náklady na vyčištění 1 m<sup>3</sup> odpadní vody jsou více než 2krát nižší než u AOP. Avšak zejména průmyslová odpadní voda obsahuje sloučeniny, které nejsou biodegradabilní, což představuje problém pro biologické procesy čištění vody. Biologicky neodbouratelné látky mohou při vysokých hodnotách inhibovat probíhající procesy a také mohou být pro mikroorganismy toxické. Přítomnost těchto látek vyžaduje použití nebiologických procesů k jejich efektivnímu odstranění a AOP mají takovou schopnost [34].

AOP mohou být použity pro oxidaci látek odolných vůči oxidaci ozonem. V těchto procesech je však velká část oxidační kapacity ztracena kvůli samotnému složení vody. V přírodních vodách jsou uhličitany a hydrogenuhličitany nejvýznamnějšími scavengery. Z toho důvodu reaguje ve skutečnosti pouze velmi malá část HO<sup>•</sup> radikálů s cílovými mikropolutanty. Proto není dosažení mineralizace organických látek z ekonomického hlediska reálné. AOP by měli být používány pouze v případech, kde částečná oxidace molekuly mění její nežádoucí vlastnosti (toxicita, chuť, zápach) a produkty degradace již nemají takovou toxicitu jako původní sloučenina. Proto je nutné u AOP důkladná analýza a kvantifikace produktů degradace. Při vhodné aplikaci vznikají produkty, které jsou snadněji biodegradabilní a jsou účinně eliminovány při biologické filtraci [35].



Obr. 5: Vhodnost technologie čištění odpadní vody podle hodnoty  $CHSK_{Cr}$  [36].

Ve stručnosti lze AOP charakterizovat těmito společnými znaky [37]:

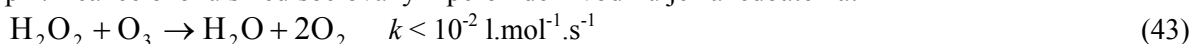
- bez ohledu na reakční mechanismus je reakčním činidlem vysoce reaktivní hydroxylový radikál HO<sup>•</sup>
- atak HO<sup>•</sup> na organický substrát je velice rychlý, rychlostní konstanty druhého řádu dosahují hodnot  $10^8 - 10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
- atak HO<sup>•</sup> se vyznačuje nízkou selektivitou, což dává předpoklad pro široké uplatnění AOP při předúpravě průmyslových odpadních vod s obsahem toxických organických látek
- AOP probíhají za normální teploty a tlaku, což s sebou přináší energetické úspory
- možnost vygenerovat HO<sup>•</sup> různým reakčním mechanismem dává procesům AOP potřebnou variabilitu při řešení praktických ekologických problémů
- jelikož činidla potřebná pro tvorbu HO<sup>•</sup> radikálů jsou dosud drahá ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), je ekonomické využívat procesy AOP na odpadní vody s hodnotou CHSK respektive TSK  $< 5000 \text{ mg l}^{-1}$ , nebo je kombinovat s aerobním biologickým stupněm

### 2.7.1 Peroxone proces

V tomto procesu se pro zvýšení oxidačních schopností využívá kombinace ozonu a peroxidu vodíku. Peroxid vodíku iniciuje a propaguje rozpad ozonu. Následně jsou tvořeny hydroxylové radikály sérií komplexních reakcí [10]:



Peroxid vodíku reaguje s ozonem pouze v disociované formě ( $\text{pK}_a = 11,6$ ), tudíž je systém závislý na pH. Reakce ozonu s nedisociovaným peroxidem vodíku je zanedbatelná:



Reakce pokračuje nepřímou cestou, popsanou dříve. Porovnání rychlostní konstanty reakce ozonu s  $\text{HO}_2^-$  ( $k = 2,2 \cdot 10^6 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) a s  $\text{HO}^-$  ( $k_1 = 70 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) jasně ukazuje, že v systému  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  je reakce s  $\text{HO}^-$  bezvýznamná. Pokud koncentrace peroxidu vodíku překročí  $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$  a hodnota pH je nižší než 12, má  $\text{HO}_2^-$  výraznější efekt na rychlost rozpadu ozonu ve vodě než  $\text{HO}^-$  [31].

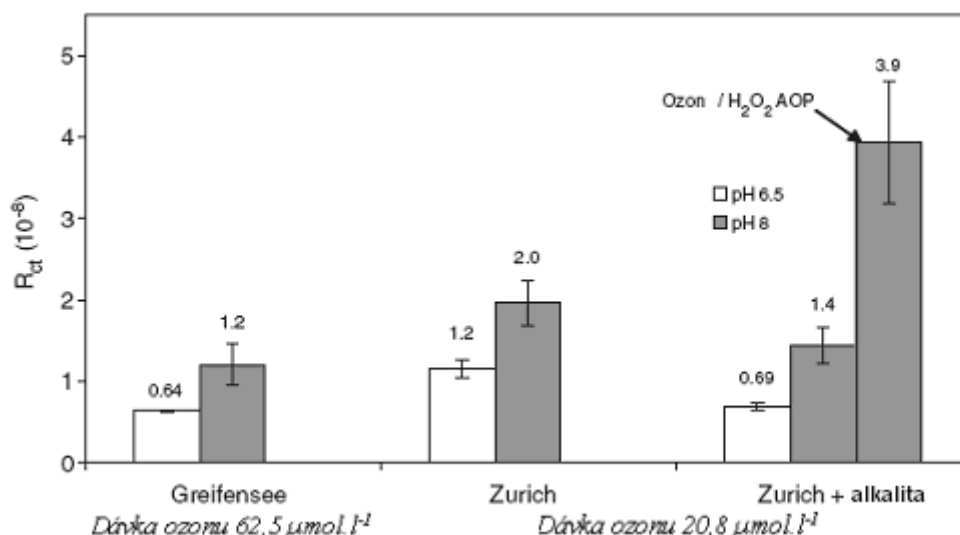
Peroxone proces se využívá v těchto aplikacích:

- oxidace 2-metylizoborneolu a geosminu, což jsou vedlejší produkty květů řas, které způsobují nežádoucí zápach a chuť vody
- oxidace syntetických organických mikropolutantů zahrnujících biocidy, pesticidy, uhlovodíky a rozpouštědla; v některých případech je proces následován absorpcí na GAU, protože je kompletní mineralizace (přeměna na  $\text{CO}_2$ ) oxidací v úpravě vody vzácná

Poměr  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{O}_3$  se mění v závislosti na požadované produkci  $\text{HO}^\bullet$ . Dále je nutno brát v úvahu kvalitu vody (teplota, pH, KNK, DOC) jelikož má významný vliv na rychlost tvorby  $\text{HO}^\bullet$  a jeho spotřebu. Avšak hlášené poměry jsou obvykle 0,2 až 0,5 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  na mg  $\text{O}_3$  [10].

Na Obr. 6 vidíme poměr hodnoty  $R_{\text{CT}}$  při různém pH a při peroxone procesu. Je jasně vidět, že v peroxone procesu je vyprodukováno mnohem vyšší množství  $\text{HO}^\bullet$ .  $R_{\text{CT}}$  je definován jako poměr

$$\frac{\int [\text{HO}^\bullet] dt}{\int [\text{O}_3] dt} \text{ v rovnovážném stavu [33].}$$



Obr. 6: Hodnoty  $R_{ct}$  pro různé vody [33]

Také by mělo být zmíněno, že přidavek peroxidu vodíku při ozonizaci vede k rychlejší tvorbě  $\text{HO}^\bullet$  radikálu, ale významně nezvyšuje konečný výtěžek  $\text{HO}^\bullet$ . Avšak tímto působením snižuje kontaktní čas, což je z technologického hlediska velmi významné [33].

Proto je hlavní výhodou AOP založených na dávkování ozonu kratší reakční čas, což dovolí aplikaci vyšších dávek ozonu, aniž by docházelo k překročení koncentrace ozonu na výstupu z reaktoru [35].

## 2.7.2 Ozon/UV-záření

Při tomto procesu je rozpad ozonu jsou iniciován UV zářením. Fotodekompozicí ozonu vzniká peroxidu vodíku. Ultrafialové lampy musí mít pro účinnou fotolýzu ozonu výstup maximálně 254 nm [31].



Jak je vidět tento systém obsahuje tři prekuzory tvorby  $\text{HO}^\bullet$ , které jsou i samy o sobě schopné oxidace polutantů: [31]

- UV-záření
- ozon
- peroxid vodíku

Peroxid vodíku může po disociaci reagovat cestou popsanou výše (viz. Peroxone proces), nebo se působením UV záření může rozpadat přímo na  $\text{HO}^\bullet$  radikály.



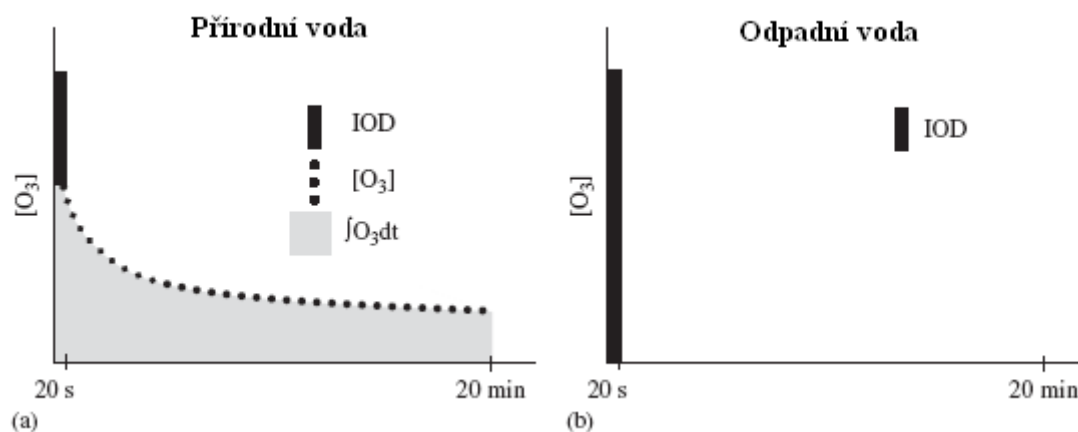
Molární absorpční koeficient při 254 nm je však pro  $\text{O}_3$  mnohem vyšší než je tomu u  $\text{H}_2\text{O}_2$  [36]. Z předcházejících rovnic by se mohlo dát, že procesy  $\text{O}_3/\text{UV}$  a  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  jsou stejné.  $\text{O}_3/\text{UV}$  tvoří peroxid vodíku *in situ*, místo toho aby byl přidáván z externího zdroje. U některých sloučenin to může platit, ale pro sloučeniny které absorbují UV záření, může být  $\text{O}_3/\text{UV}$  proces efektivnější [32].

Toto vysoce energetické záření může vést k destrukci chemických vazeb a následné destrukci kontaminantu [33].

Fotolýza polutantů může nastat po absorpci použité vlnové délky. Přímá oxidace peroxidem vodíku může být za normálních podmínek zanedbána (pH mezi 5-10, okolní teplota). Role přímé a nepřímé ozonizace závisí na provozních podmínkách [31].

## 2.8 Fáze ozonizace

Po přidání ozonu do vody dochází k jeho okamžitému rozpadu a vzniku hydroxylového radikálu jako sekundárního produktu. Na základě pozorování bylo konstatováno, že rozpad ozonu probíhá ve dvou fázích. Počáteční fáze má poločas rozpadu v řádu sekund, zatímco druhá fáze nabývá poločasu rozpadu v řádu desítek minut. Velmi významným aspektem je, že dochází ke spotřebování značného množství dávkovaného ozonu již během prvních dvaceti vteřin. V případě ozonizace odpadní vody za standardních podmínek dochází ke spotřebování veškerého ozonu během těchto dvaceti vteřin (Obr. 7) [21].



Obr. 7: Fáze rozpadu ozonu ve vodě v přírodní a odpadní vodě [38]

### 2.8.1 První fáze

Počáteční fázi rozpadu ozonu je věnována mnohem menší pozornost, i když je tato fáze z hlediska účinnosti systému stejně tak rozhodující, jako porozumění oxidačním mechanismům během ozonizace [21].

Kvůli nedostatku adekvátních experimentálních technik nebyla kinetika prvních 20 s rozpadu ozonu v přírodních a odpadních vodách stále dostatečně prostudována a pochopena [38].

Díky rychlosti svého průběhu byla počáteční fáze nazvána “okamžitá spotřeba ozonu” (IOD nebo ID). Hoigné a Bader naznačují, že výzkum ozonizace přírodních vod by měl vždy obsahovat dvě standardní měření a to ID a druhý poločas rozpadu ozonu. ID je definováno jako množství ozonu spotřebovaného během prvních 20 vteřin ozonizace (viz Obr 7). Druhý poločas rozpadu již ovlivňuje autokatalytická řetězová reakce rozpadu ozonu. Doba 20 vteřin je experimentálně určena a odpovídá prvnímu možnému měření koncentrace ozonu ve standardních kinetických experimentech. K charakterizaci rozpadu ozonu a tvorby hydroxylového radikálu během počáteční fáze ozonizace je nutno použít mnohem sofistikovanějších technologií [21].

ID je provozní parametr, který není spojen s probíhajícím chemickým mechanismem. Naproti tomu pojmy počáteční fáze a druhá fáze jsou podporovány, neboť jejich mechanistické definice (druhá fáze rozpadu ozonu v rozsahu minut probíhá kinetikou prvního řádu, zatímco počáteční fáze rozpadu ozonu s rozsahu vteřin probíhá podle kinetiky vyšších řádů) indikuje, že se zde vyskytují další reakční

mechanismy. Během počáteční fáze ozonizace vody z jezera Zurich a opfíkovské odpadní vody byla hodnota  $R_{ct}$  o 2-3 řády vyšší než během druhé fáze ozonizace přírodní vody. Většina pokročilých oxidačních procesů nedosahuje tak vysokých hodnot  $R_{ct}$ . To de facto řadí ozonizaci odpadní vody do stejné kategorie AOP postavených na ozonu [38].

Z experimentů tedy plyne, že kinetika rozpadu ozonu je vyššího řádu v počáteční fázi, než během druhé fáze, která se řídí kinetikou prvního řádu. To, že přídavek  $HO^\bullet$  scavengerů nestabilizuje rozpad ozonu během počáteční fáze naznačuje, že počáteční fáze není řízena autokatalytickou řetězovou reakcí, která je odpovědná za rozpad ozonu během druhé fáze. Z toho lze vyvodit, že je počáteční fáze řízena přímou reakcí ozonu s konkrétními skupinami obsaženými v organických látkách. Aminové a fenolové funkční skupiny, přítomné v organických látkách, reagují ochotně s ozonem během deprotonace a vykazují velmi velký výtěžek  $HO^\bullet$ . Tudíž se usuzuje, že spotřeba ozonu během počáteční fáze je způsobena reakcí ozonu s amino-sloučeninami a aktivovanými aromatickými sloučeninami organických látek, které s ozonem ochotně reagují a produkují vysokou koncentraci  $HO^\bullet$ . Během druhé fáze jsou již tyto složky zoxidovány a rozpad ozonu je řízen radikálovou autokatalytickou řetězovou reakcí [21].

### 2.8.2 Druhá fáze

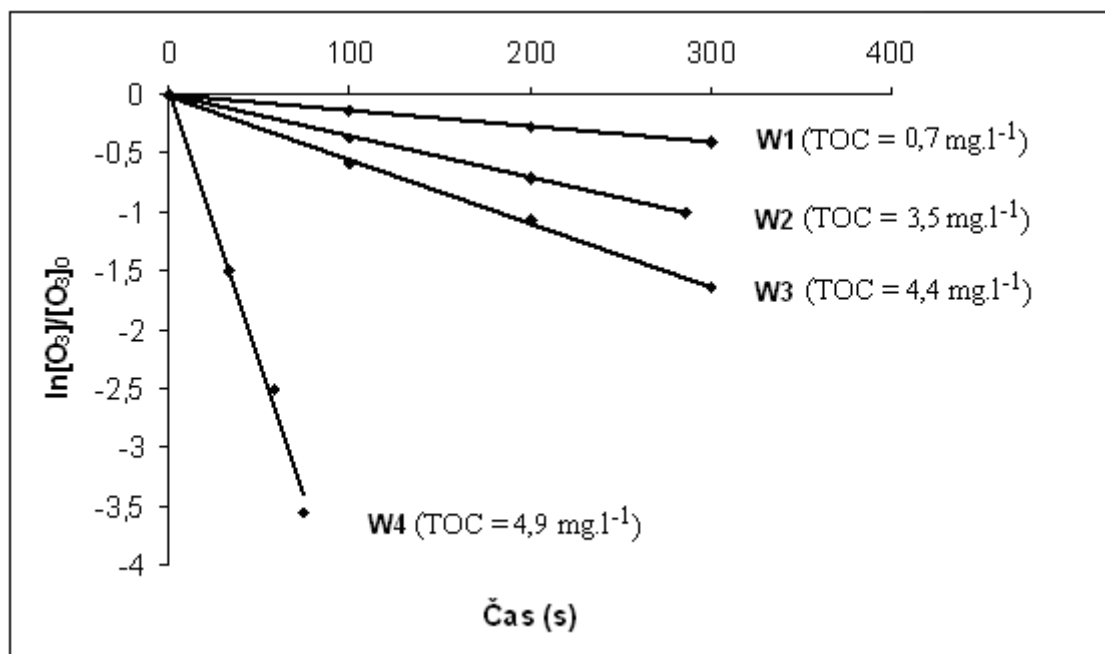
Druhá fáze rozpadu ozonu byla rozsáhle studována různými autory. Většina z nich se shoduje, že koncentrace ozonu v čase může být vhodně popsán rychlostní rovnicí prvního řádu, ale základní mechanismus je komplexní. Podle nejuznávanějších modelů (GTF a HSB) je rozpad ozonu iniciován reakcí s  $HO^\bullet$  nebo  $HO_2^\bullet$ , a následně je sérií reakcí produkován  $HO^\bullet$ . Ten reaguje s některými skupinami organických látek za vzniku peroxidového radikálového aniontu ( $O_2^{\bullet-}$ ), který reaguje specificky s ozonem za vzniku ozonidového radikálového aniontu ( $O_3^{\bullet-}$ ) atd. Souhrnný mechanismus byl nazván “autokatalytický rozpad ozonu” nebo “radikálová řetězová reakce”. Hlavní parametry ovlivňující rychlost rozpadu ozonu jsou KNK, pH, teplota, typ a koncentrace rozpuštěných organických látek. Rozpuštěné organické látky (DOM) hrají klíčovou roli v druhé fázi rozpadu ozonu. Během autokatalytického rozpadu se totiž mohou chovat jako iniciátory, propagátory nebo inhibitory [21].

Tak jako definici hodnoty ID zavedl Hoigné i vyhovující parametr zvaný druhý poločas rozpadu. Ten je definován, jako čas v rámci kterého klesne zbytková koncentrace ozonu z 50 % na 25 % počáteční hodnoty. Jelikož je pomalejší fáze kinetiky prvního řádu, může být rychlost dána následující rovnicí:

$$k_c = -\frac{d[O_3]}{dt} \frac{1}{[O_3]_0} \quad (47)$$

kde  $k_c$  je rychlostní konstanta rozpadu ozonu pseudo-prvního řádu při druhé fázi rozpadu ozonu

Na Obr. 8 je grafické znázornění kinetiky pseudo-prvního řádu v závislosti na čase pro rozpadu ozonu ve druhé fázi. Hodnoty  $k_c$  byly získány jako směrnice křivek a korelační koeficient byl ve všech případech pro první řád reakce větší než 0,99. Vyšší hodnoty  $k_c$  byly sledovány ve vodě s vyšším TOC [39].



Obr. 8: Znázornění kinetiky pseudo-prvního řádu pro rozpad ozonu během druhé fáze [39]



## 2.9 Řád reakce

Jak již bylo řečeno, je rozpad ozonu ve vodném roztoku studován po desetiletí. V přehledu literatury ohledně kinetiky rozpadu ozonu jsou však běžné neshody různých autorů a to jak u řádu reakce, tak u hodnot rychlostních konstant. V Tab. 9 jsou pro lepší přehled uvedeny řady reakcí publikované různými autory.

Tab. 9: Kinetika rozpadu ozonu ve vodě [40]

pH	Teplota (°C)	Řád reakce
2-4	0	2
5,3-8	0	2
kyselé		1,5
bazické		1
1-2,8	0-27	1
7,6-10,4	1,2-19,8	1
0-6,8	25	1,5
8-10	25	2
5,4-8,5	5-25	1,5
10-13	25	1
9,6-11,9	25	1
6	10-50	1,5-2
8	10-20	1
2-4	30-60	2
0,22-1,9	5-40	1 nebo 2
9	20	1
8,5-13,5	18-27	1
0,5-10	3,5-60	1
2,1-10,2	25	1,5
kyselé	25	1-2
Bazické	25	1

Jak je vidět, v neutrální a alkalické oblasti je řád reakce u většiny autorů roven  $n = 1$ . Větších rozdílů je dosaženo v kyselé oblasti pH, kde lze očekávat další možný mechanismus iniciace.

Tyto rozdíly mezi výsledky různých autorů jsou způsobeny použitím různých, někdy sporných, analytických technik měření koncentrace rozpuštěného ozonu, nejistotám v analýze dat a jejich interpretaci, vlivu složení roztoku na rozpad ozonu a možné přítomnosti nečistot v použitých činidlech [40].

## 2.10 Faktory ovlivňující rozpad ozonu ve vodě

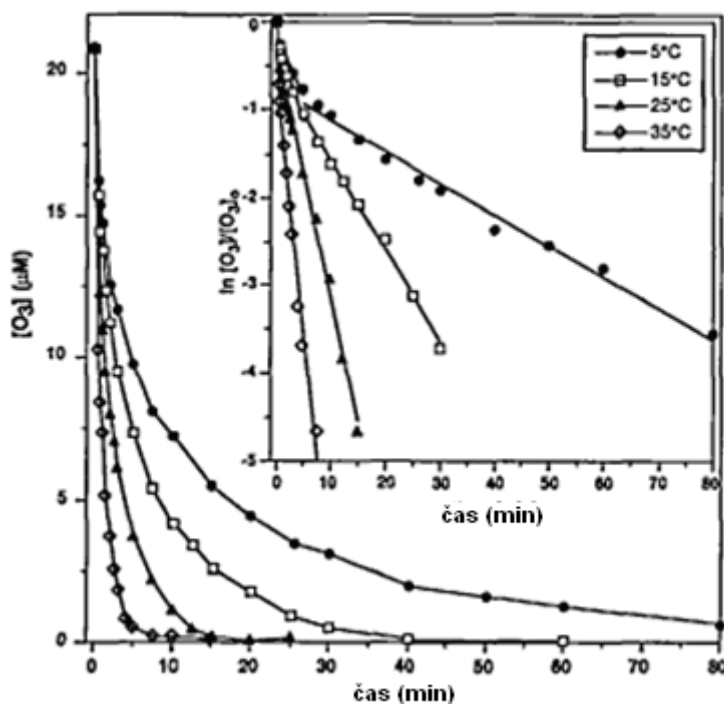
### 2.10.1 Vliv teploty

Teplota má významný vliv na poločas rozpadu ozonu. Jak se dá očekávat, stoupá rychlost rozpadu ozonu s rostoucí teplotou. Tab. 10 ukazuje hodnoty poločasu rozpadu ozonu ve vzduchu a ve vodě. Teplota má také vliv na rozpustnost ozonu ve vodě. Rozpustnost ozonu klesá se stoupající teplotou a ozon se stává méně stabilní. Rychlost rozpadu ozonu stoupá 2 až 3krát při zvýšení o 10 °C. Principiálně nemůže být ozon rozpuštěn ve vodě používán při teplotách nad 40 °C, protože při těchto teplotách je poločas rozpadu ozonu velmi krátký [41].

Tab. 10: Poločas rozpadu ozonu ve vzduchu a ve vodě [41]

Ozon ve vzduchu		Ozon rozpuštěný ve vodě (pH 7)	
Teplota (°C)	Poločas rozpadu	Teplota (°C)	Poločas rozpadu
-50	3 měsíce	15	30 min
-35	18 dní	20	20 min
-25	8 dní	25	15 min
20	3 dny	30	12 min
120	1,5 hodin	35	8 min
250	1,5 sekund		

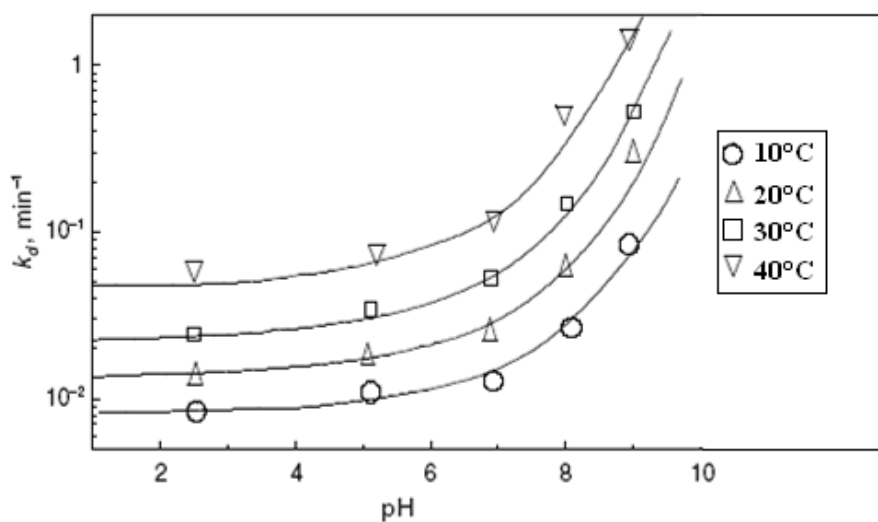
Gunten udává, že rychlostní konstanty rozpadu ozonu stoupají více než o jeden řád v teplotním rozsahu 5-35°C. Pro 5 a 15°C předchází počáteční rychlá fáze reakce fázi hlavní, která probíhá podle kinetiky prvního řádu (Obr. 9, detail). Pro reakce při 25°C a 35°C je zde malá, nebo žádná počáteční fáze a celý rozpad ozonu probíhá kinetikou prvního řádu. Výskyt počáteční rychlé fáze je často sledován u přírodních vod [42].



Obr. 9: Rozpad ozonu jako funkce času pro různé reakční teploty ve vodě z jezera Zürich. [42]

Sehested udává, že stálá lineární závislost velikosti rychlostní konstanty rozpadu ozonu na teplotě platí při všech hodnotách pH a koncentracích ozonu (Obr. 10). Pokus probíhal v destilované vodě s přidavkem pufrů při teplotách 10 až 40°C. Aktivační energie pro počáteční rychlost rozpadu  $O_3$  měřená v rozsahu 0-45°C je  $79,6 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [43].

Pro destilovanou vodu jsou ze Stummových závěrů odvozeny tyto hodnoty konstanty  $k$  pro různou teplotu:  $k_{19,8^\circ\text{C}} = 2\,042 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{14,6^\circ\text{C}} = 832 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{1,2^\circ\text{C}} = 91,2 \text{ s}^{-1}$  [44].



Obr. 10: Různé rychlostní konstanty pseudo prvního řádu pro rozpad [4]

## 2.10.2 Vliv pH

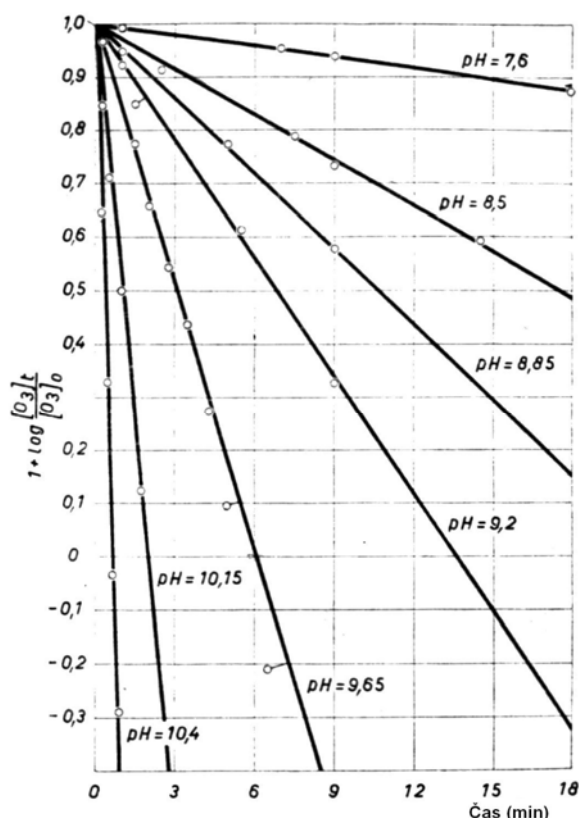
Rychlost rozpadu ozonu v čisté vodě značně stoupá s rostoucím pH, což je zapříčiněno katalytickým působením hydroxylových iontů. Mechanismus této interakce je poměrně komplexní a zahrnuje řetězovou reakci vedoucí k  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{HO}^\bullet$  a  $\text{HO}_2^\bullet$ . Tyto molekulární a radikálové produkty také interagují s ozonem, čímž urychlují jeho rozpad [29].

Jak již bylo zmíněno, ozon se částečně rozpadá na  $\text{HO}^\bullet$  radikály. Když hodnota pH stoupá, stoupá i tvorba  $\text{HO}^\bullet$  radikálů. V roztoku o vysoké hodnotě pH jsou více zastoupeny hydroxylové ionty. Tyto hydroxylové ionty se chovají jako iniciátory pro rozpad ozonu.

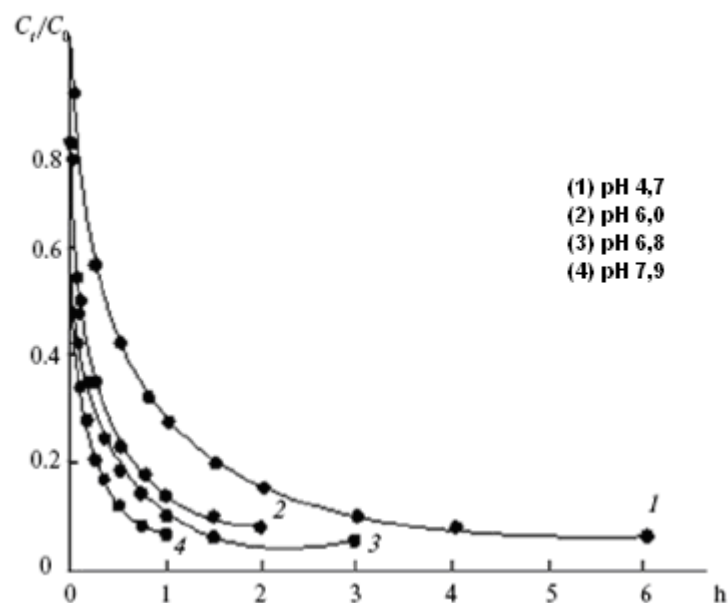


Radikály, které vznikají během reakce (49) mohou dále reagovat s ozonem, čímž urychlí jeho rozpad a regenerují další radikály. pH ovlivňuje acidobazickou rovnováhu některých sloučenin a také reakční rychlost rozpadu ozonu. pH má také vliv na reakce s uhlíčitany, které se chovají jako scavengery volných radikálů. Jejich distribuce v systému je závislá na hodnotě pH ( $\text{pK}_a \text{HCO}_3^{2-}/\text{CO}_3^{2-} = 10,3$ ) [41].

Obr. 11 ukazuje, že rychlost rozpadu ozonu stoupá se vzrůstající hodnotou pH (alkalická oblast).

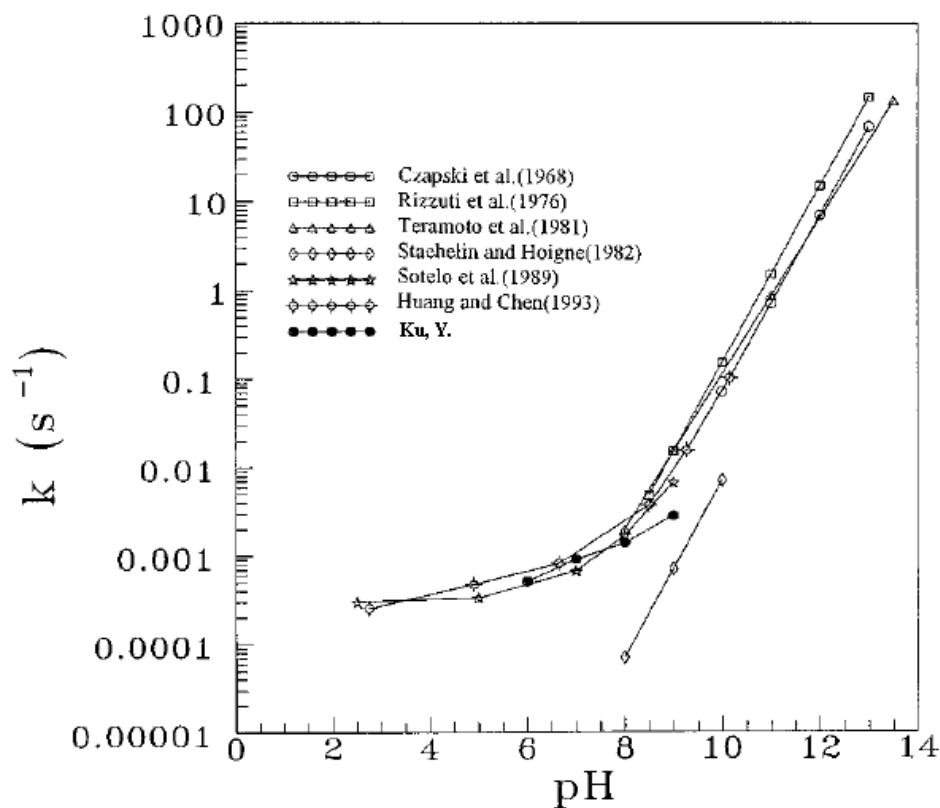


Obr. 11: Vliv pH na rozpad ozonu ( $T = 14,6^\circ\text{C}$ ) [44]



Obr. 12: Rozpad ozonu ve vodě při různém pH [45]

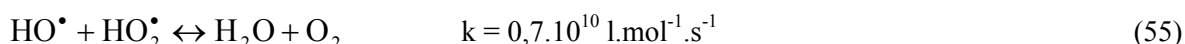
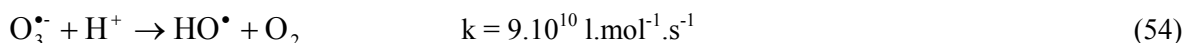
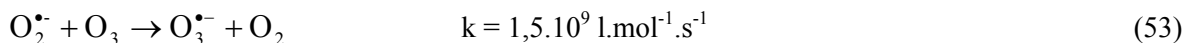
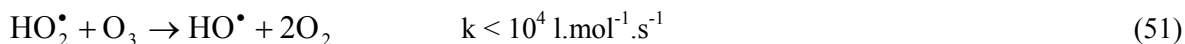
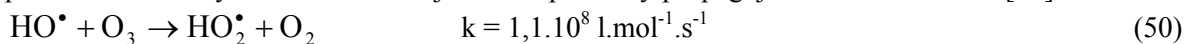
Obr. 12 znázorňuje vztah mezi kinetikou rozpadu ozonu a hodnotou pH v rozsahu 4 až 8 v nelinearizované podobě. To může být podle Yershova přesně popsáno kinetikou druhého řádu [45]. Závislost rychlostních konstant na hodnotě pH je znázorněna na Obr. 13. Je vidět, že do hodnoty pH zhruba 8 rostou rychlostní konstanty velmi pomalu v porovnání s vyšším pH, což je způsobeno rostoucím zastoupením  $\text{HO}^-$  iontů, které katalyzují rozpad ozonu [46].



Obr. 13: Srovnání rychlostních konstant rozpadu ozonu [46]

Při pH větším než 8 se rychlost ukázala být úměrná koncentraci ozonu a  $\text{HO}^\bullet$  (v přítomnosti radikálových scavengerů).

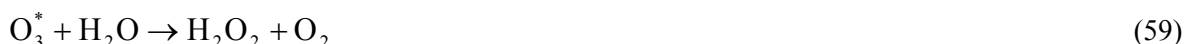
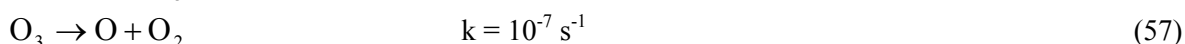
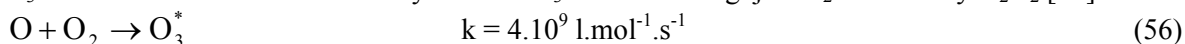
Rozpad ozonu v kyselých roztocích zahrnuje řetězové reakce podobné těm v alkalickém a neutrálním prostředí. Radikály  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  a  $\text{HO}_2^\bullet$  jsou meziprodukty propagující řetězovou reakci [43].



Sledovaný vliv pH je interpretován z hlediska nižší reaktivity  $\text{HO}_2^\bullet$  k ozonu ve srovnání s její konjugovanou bází  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (reakce 51-53). Když je pH sníženo, rovnovážná koncentrace  $\text{HO}_2^\bullet$  se zvýší v důsledku rovnováhy reakce 52 a pomalé reakci 51. Nárůst  $[\text{HO}_2^\bullet]$  umocňuje terminační reakci 55 [43]. Takže když porovnáme rychlostní konstanty reakce 51 ( $k < 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a reakce 53 ( $k = 1,5 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) zjistíme, že nárůst rychlosti rozpadu ozonu v neutrálních roztocích v porovnání s kyselými může být vysvětlen mnohem větší reaktivitou  $\text{O}_2^{\bullet-}$  oproti  $\text{HO}_2^\bullet$ , vůči ozonu [29].

Avšak v kyselých roztocích nemůže být reakce s  $\text{HO}^\bullet$  jediným iniciačním krokem. Bylo poznamenáno, že rozpad ozonu v kyselé oblasti (0-4) probíhá při znatelně vyšší rychlosti než předpokládá mechanismus s iniciací  $\text{HO}^\bullet$  ionty. Předpokládané reakční rychlosti při  $\text{pH} < 4$  vypočítané pro iniciaci  $\text{HO}^\bullet$  jsou mnohem nižší, než ty sledované experimentálně. V tomto rozsahu pH by bylo vyprodukováno 10krát více radikálů na každou jednotku pH, což by znamenalo mnohem výraznější pH efekt. Podle Sehesteda a kol. [43] je atom O vzniklý termální disociací ozonu (reakce 57) prekuzorem radikálově indukovaného rozpadu ozonu v kyselém vodném roztoku.

Dříve byla zvažována možná reakce atomárního kyslíku s vodou za tvorby  $\text{HO}^\bullet$ . Tento mechanismus je však v současnosti považován za neadekvátní. Předpokládá se, že atomární kyslík tvoří excitovaný  $\text{O}_3^*$  rekombinací s molekulárním kyslíkem a  $\text{O}_3^*$  následně reaguje s  $\text{H}_2\text{O}$  za tvorby  $\text{H}_2\text{O}_2$  [47].



Vzniklé látky mohou poté dále reagovat s ozonem za tvorby jiných radikálů, jako jsou  $\text{O}_2^{\bullet-}$  a  $\text{HO}_2^\bullet$ , které opět reagují s ozonem a tím pokračují v řetězové reakci. Při nízkých koncentracích terminujících sloučenin přítomných v objemu, probíhá podle Sehesteda významná část terminačních reakcí při povrchu skleněné reakční nádoby [47].



Protichůdně k chování ve slabě alkalickém roztoku, je rychlost rozpadu ozonu snížena v silně alkalických roztocích. Poločas rozpadu ozonu při pokojové teplotě je zhruba 2 minuty v 1 M roztoku NaOH, v porovnání se 40 minutami v 5 M a 83 hodinami v 20 M roztoku. Jeden důvod sledovaného

poklesu celkové rychlosti rozpadu může být formace ozonidu,  $O_3^-$ , který reaguje s  $H_2O_2$  nebo  $HO^\bullet$  radikálem za tvorby ozonu [5].

Stumm odvodil pro molární koncentraci zbytkového ozonu v závislosti na molární koncentraci hydroxidových iontů rovnici:

$$\ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = k[HO^-]^{0,75} t \quad (63)$$

kde  $[O_3]_0$ ,  $[O_3]_t$  jsou číselné hodnoty látkové koncentrace ozonu na počátku reakce a v čase  $t$ ,  $[OH^-]$  je číselná hodnota látkové koncentrace hydroxidových iontů,  $k$  – konstanta ( $s^{-1}$ ), hodnota 0,75 reprezentuje řád reakce vzhledem k  $[HO^-]$  a  $t$  – čas (s) [44].

### 2.10.3 Iniciátory, propagátory a inhibitory radikálové reakce

Je zřejmé, že látky a částice obsažené v roztoku ovlivňují rychlost rozpadu ozonu. Tyto látky se můžou na základě svých vlastností chovat následujícími způsoby jako [5]:

- iniciátory
- propagátory
- inhibitory
- inhibitory s opětovnou tvorbou ozonu

**Iniciátory** radikálové reakce jsou sloučeniny schopné reakcí s molekulou ozonu produkovat peroxidové radikály ( $O_2^{\bullet-}$  a  $HO_2^\bullet$ ). Mezi iniciátory se řadí anorganické sloučeniny (hydroxylové ionty  $HO^-$ , hydroperoxidové ionty  $HO_2^-$  a některé kationty), organické sloučeniny (kyselina glyoxylová, kyselina mravenčí, huminové sloučeniny) a UV záření při 253,7 nm.

**Propagátory** radikálové reakce jsou všechny organické a anorganické sloučeniny schopné regenerace peroxidových radikálů ( $HO_2^\bullet$  a  $O_2^{\bullet-}$ ) z hydroxylového radikálu po reakci s ozonem. Ty pak dále reagují s ozonem a urychlují tím jeho rozpad a produkují další hydroxylové radikály. Mezi propagátory se řadí organické sloučeniny obsahující arylovou skupinu, kyselina mravenčí, kyselina glyoxylová, primární alkoholy a huminové kyseliny.

**Inhibitory** radikálové reakce jsou sloučeniny schopné pohltit hydroxylové radikály bez regenerace peroxidových radikálů. Ty dále nemohou reagovat s ozonem a urychlovat tím jeho rozpad. Principu této inhibice bude věnována pozornost v následující kapitole. Nejběhnější inhibitory jsou hydrogenuhličitánové a uhličitánové ionty, alkylové skupiny, terciální alkoholy (např. *t*-butanol) a huminové sloučeniny [1].

### 2.10.4 Vliv pohlcovačů radikálů $HO^\bullet$

Mezi pohlcovače radikálů  $HO^\bullet$  (radikálové scavengery) se řadí uhličitany, hydrogenuhličitany, terciální alkoholy, sloučeniny s alkylovou skupinou a kyselina octová. Jedná se o sloučeniny, které pohlcují  $HO^\bullet$  radikály bez regenerace peroxidových radikálů a tím zpomalují rozpad ozonu ve vodě [5].

Princip této inhibice je možno uvést na příkladu s uhličitánovými ionty. Přítomnost uhličitánů ve vodě může inhibovat řetězovou radikálovou reakci a tím zpomalit rozpad ozonu ve vodě. To je dáno tím, že reakce uhličitánů s  $HO^\bullet$  neregeneruje peroxoradikály, které urychlují rozpad ozonu, a také konkuruje reakci  $HO^\bullet$  s  $O_3$ . Takže z praktického hlediska ovlivní odstranění uhličitánů, změkčováním nebo mineralizací vody před ozonací povahu ozonizačních reakcí [11].

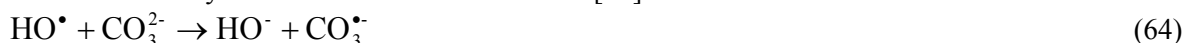
Při ozonizaci vody se často používá termín 'kapacita scavengerů'. Kapacita scavengerů může být definována jako [41]:

$$k_{\text{OH-DOC}}[\text{DOC}] + k_{\text{OH-HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-] + k_{\text{OH-CO}_3^{2-}}[\text{CO}_3^{2-}]$$

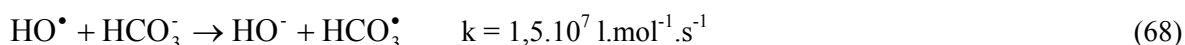
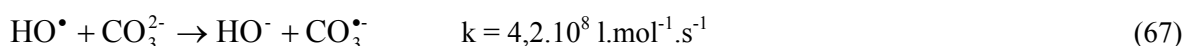
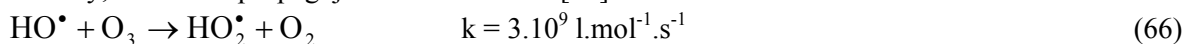
Uhličitanový iont je jeden z neúčinnějších inhibitorů rozpadu ozonu a je používán ke stabilizaci roztoků ozonu v průmyslových aplikacích. Kvůli relativně vysokému obsahu  $\text{CO}_3^{2-}$  v přírodních vodách je také vliv uhličitanového iontu na poločas rozpadu ozonu objektem zájmu v technologii úpravy vody [48].

Přídavek uhličitanu ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) může zvýšit poločas rozpadu ozonu. Vliv na reakční rychlost je vyšší při nízkých koncentracích. Nad 2 mmol.l<sup>-1</sup> je v AOP pokles reakční rychlosti bezvýznamný. Pokud je pro oxidaci upřednostňován nepřímý reakční mechanismus (oxidace  $\text{HO}^\bullet$  radikály) je přítomnost scavengerů nežádoucí. Scavengery reagují velmi rychle s  $\text{HO}^\bullet$  radikály a snižují tak oxidační kapacitu. Uhličitanové ionty ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) jsou mnohem silnější scavengery, než hydrogenuhličitanové ionty ( $\text{HCO}_3^{2-}$ ) (reakční rychlost  $\text{CO}_3^{2-}$ :  $k = 4,2 \cdot 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a reakční rychlost  $\text{HCO}_3^{2-}$ :  $k = 1,5 \cdot 10^7 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Proto je koncentrace hydrogenuhličitanů méně významná v ozonizačních procesech, za podmínek pitné vody [41].

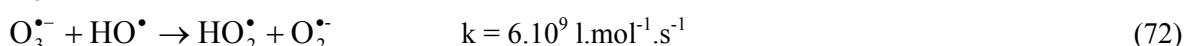
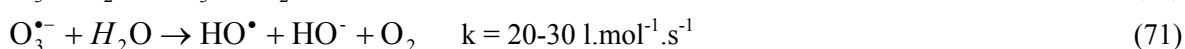
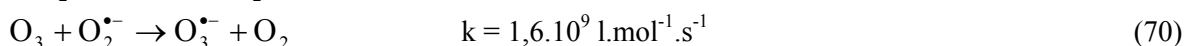
Uhličitan a hydrogenuhličitan jsou inhibitory, které mohou inhibovat radikálovou řetězovou reakci a dokonce znovu vytvářet ozon kombinací radikálů [48]:



Reakce  $\text{HO}^\bullet$  s uhličitanem tedy konkuruje reakci s ozonem. Navíc touto cestou nevznikají peroxidové radikály, které dále propagují řetězovou reakci [26].

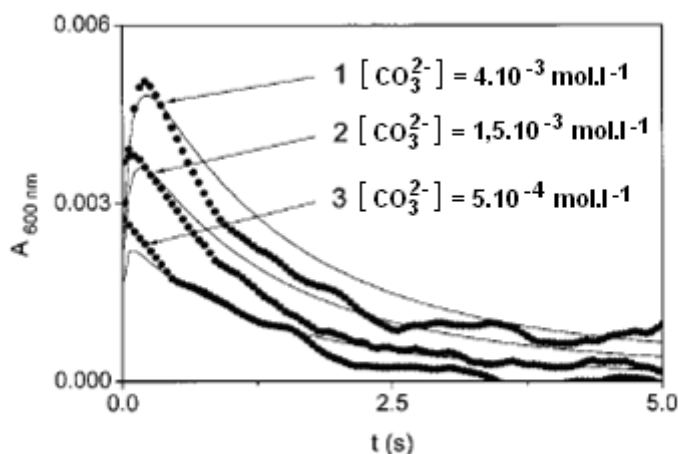


Bez inhibice by vzniklý  $\text{HO}_2^\bullet$  dále reagoval s ozonem za vzniku dalšího  $\text{HO}^\bullet$  a tím by řetězová reakce pokračovala. [4]



Tvorba a rozpad  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  radikálu může být podle Nemese monitorována při 600 nm jak je znázorněno na Obr. 14 (koncentrace odpovídá změně absorbance pouze o málo větší než je experimentální chyba měření absorbance). Koncentrace  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  se komplexně mění s počáteční koncentrací ozonu, pH a koncentrací  $\text{CO}_3^{2-}$ . Vyšší koncentrace  $\text{CO}_3^{2-}$ , nebo vyšší počáteční koncentrace ozonu vede k vyšší koncentraci  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . Rychlost rozpadu  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  stoupá s rostoucím pH [48].





Obr. 14: Vznik a rozpad  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  radikálu [48]

V dřívějších studiích byl neinhibovaný rozpad ozonu při  $\text{pH} > 12$  interpretován kinetikou prvního řádu s ohledem na  $\text{O}_3$  a  $\text{HO}^\cdot$ . V slaběji alkalických roztocích byl rozpad ozonu popsán kinetikou druhého řádu vzhledem k  $\text{O}_3$ . Tyto rozdíly vymizí při zvýšení koncentrace  $\text{CO}_3^{2-}$  a rozpad ozonu probíhá podle kinetiky prvního řádu [48].

Tab. 11: Hlavní reakce uhličitánů ve vodě během ozonizačních procesů [48]

		rychlostní konstanta ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	
		vypočítané	literatura
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} (+ \text{H}_2\text{O})$	$k_{\text{B1}}$	$5.0 \times 10^9$	$5.0 \times 10^9$
$(\log K = 3.47)^d$	$k_{\text{B1}}$	$1.7 \times 10^6$	$1.0 \times 10^6$
$\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$k_{\text{B2}}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^8$	$(2.0-4.2) \times 10^8$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{O}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{O}_3$	$k_{\text{B3}}$	$(5.5 \pm 0.5) \times 10^7$	$6.0 \times 10^7$
$\text{CO}_3^{2-} + \text{O}^- (+ \text{H}_2\text{O}) = \text{CO}_3^{\bullet-} + 2\text{OH}^-$	$k_{\text{B4}}$	$< 1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{\bullet-} (+ \text{H}_2\text{O})$	$k_{\text{B5}}$	$< 2 \times 10^7$	$(8.5 \times 10^6) - 4.9 \times 10^7$
$\text{HCO}_3^- + \text{O}_3^- = \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HO}_2^-$	$k_{\text{B6}}$	$(4.0 \pm 1.5) \times 10^6$	$(1.0 - 2.0) \times 10^6$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{O}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{O}_2$	$k_{\text{B7}}$	$(8.7 \pm 0.4) \times 10^7$	$(4.0 \times 10^8) - (1.5 \times 10^9)$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2$	$k_{\text{B8}}$	$(7.6 \pm 0.7) \times 10^8$	$8.0 \times 10^5$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HO}_2^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{HO}_2$	$k_{\text{B9}}$	$< 1.0 \times 10^8$	$6.0 \times 10^7$
$2\text{CO}_3^{\bullet-} + 2\text{OH}^- = 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{\text{B10}}$		$7.0 \times 10^7$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{O}^- (+ \text{H}_2\text{O}) = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{\text{B11}}$		$1.0 \times 10^7$

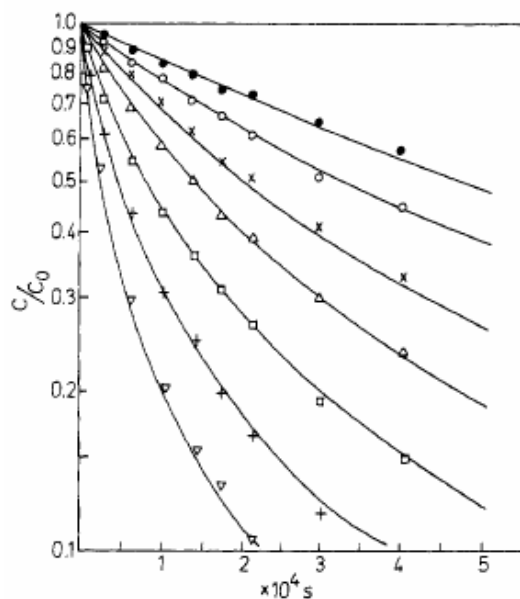
### 2.10.5 Vliv experimentálních podmínek na rychlost rozpadu ozonu

Po celá desetiletí byly prováděny rozmanité pokusy kurčení role ozonu a řádů reakce, které se pohybují v rozmezí  $n = 0,5-2$ . Bohužel mnoho studií bylo probíhalo za podmínek, při kterých nelze výsledky porovnat (různé koncentrace ozonu, pH, různá media, přítomnost nebo nepřítomnost pufrů, možné scavengery, promotéry, atd.), což vedlo k rychlostním konstantám, které jsou systémově specifické. Dřívější práce jasně ukazují, že rozpadu ozonu ve vodném roztoku probíhá řetězovou reakcí a poukazují roli různých scavengerů jako kyseliny mravenčí, bromidového iontu, kyseliny octové a dalších. Provedené výzkumy využily výhod scavengerů jako kyseliny octové, uhličitánového iontu, fosforečnanového iontu a terc-butylalkoholu, aby definovali specifický systém umožňující objasnění různých iniciačních a propagačních kroků [27].

### 2.10.5.1 Vliv počáteční koncentrace ozonu

Z pozorování Yershova a kol. vyplývá, že poločas rozpadu ozonu závisí na počáteční koncentraci ozonu. Tudíž pro vodu o  $\text{pH} = 6$  je poločas rozpadu ozonu  $\tau_{1/2}$  roven 190, 330 a 600 s při počátečních koncentracích ozonu v pořadí 0,76; 0,43 a 0,24  $\text{mmol.l}^{-1}$  [45].

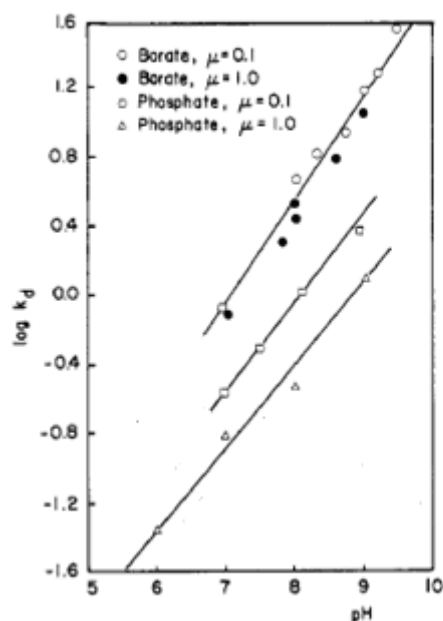
Sehested udává, že rychlostní konstanta rozpadu ozonu se mění zhruba o 1,6 násobek při zdvojnásobení koncentrace  $\text{O}_3$ . Obr. 15 ukazuje vliv počáteční koncentrace  $\text{O}_3$  na rychlost jeho rozpadu, v koncentračním rozsahu 30 až 2070  $\mu\text{mol.l}^{-1}$   $\text{O}_3$  (● 30  $\mu\text{mol.l}^{-1}$   $\text{O}_3$ , ○ 60  $\mu\text{mol.l}^{-1}$   $\text{O}_3$ , × 124  $\mu\text{mol.l}^{-1}$   $\text{O}_3$ , Δ 220  $\mu\text{mol.l}^{-1}$   $\text{O}_3$ , □ 450  $\mu\text{mol.l}^{-1}$   $\text{O}_3$ , + 970  $\mu\text{mol.l}^{-1}$   $\text{O}_3$ , ▽ 2070  $\mu\text{mol.l}^{-1}$   $\text{O}_3$ ) [43].



Obr. 15: Rozpad ozonu při  $\text{pH} = 2$  a  $t = 31^\circ\text{C}$  [43]

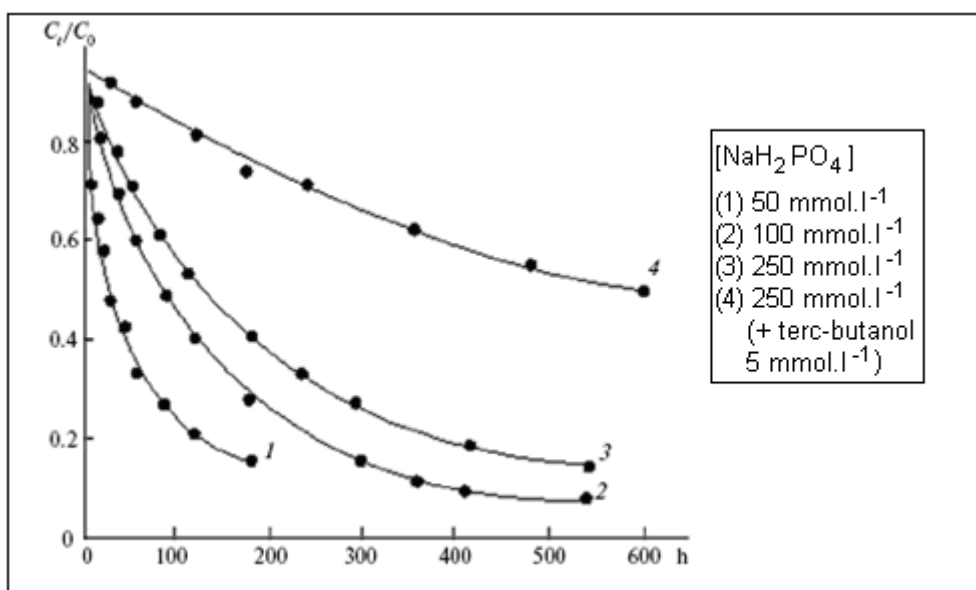
### 2.10.5.2 Přítomnost tlumivých roztoků

Ve valné části experimentů s rozpadem ozonu byly používány tlumivé roztoky pro stabilizaci  $\text{pH}$ . Avšak tyto pufrы (fosfáty, kyselina boritá, atd.) nejsou k ozonu a produktům jeho rozpadu indiferentní. Mohou se také účastnit reakcí s hydroxylovými radikály vznikajícími během rozpadu ozonu ve vodě. Například rychlostní konstanta pro reakci  $\text{HO}^\bullet$  radikálu s  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  a  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve vodě jsou  $1,5 \cdot 10^5$ ,  $1,7 \cdot 10^6$  a  $5 \cdot 10^4$   $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ve stejném pořadí. To je zdůvodněno daty, které získal Gurol a kol., kde byly získány značně odlišné hodnoty rychlostní konstanty pro rozpad ozonu ve vodě s přidávkou fosfátových a boritanových pufrů při  $\text{pH}$  v rozsahu 6-9,5 (Obr. 16) [29].



Obr. 16: Závislost rychlostní konstanty podle kinetiky druhého řádu [49]

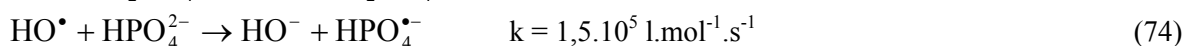
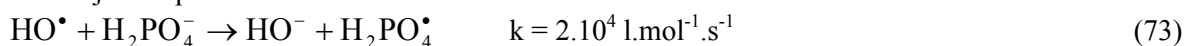
Obr. 16 ukazuje, že fosforečnan má významný retardační efekt na rychlost rozpadu ozonu. Fosforečnan se chová jako scavenger hydroxylových radikálů. Ačkoli se rychlost rozpadu v boritanovém roztoku o nízké iontové síle jeví jako rychlejší, je rozdíl nevýznamný v 95% intervalu spolehlivosti [49].



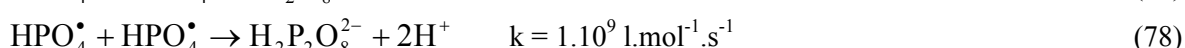
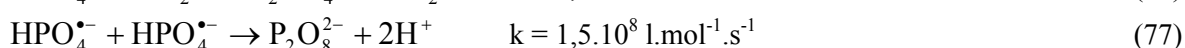
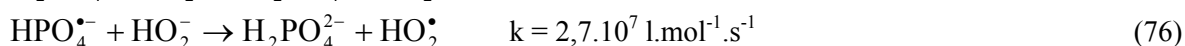
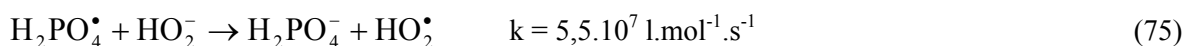
Obr. 17: Vliv koncentrace  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  na rozpad ozonu [45]

Obr. 17 znázorňuje vliv koncentrace  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  na rychlost rozpadu ozonu. S jeho stoupající koncentrací rychlost rozpadu ozonu klesá. Po přidavku scavengeru (terc-butanol,  $5 \text{ mmol.l}^{-1}$ ) je tento retardační efekt výrazněji zvýšen.

Hydrogenfosforečnanový a dihydrogenfosforečnanový iont reaguje s hydroxidovými radikály následujícím způsobem:



Jako výsledek pohlcování  $\text{HO}^\bullet$  radikálu klesá rychlost rozpadu ozonu ve vodě, jelikož je řetězové reakce inhibovaná. Hlavní reakce vznikajícího fosforečnanového radikálu jsou interakce s peroxidem vodíku a rekombinace:



Interakce  $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$  s  $\text{HO}_2^\bullet$  a  $\text{O}_2^{\bullet-}$  nemůže být vyloučena:



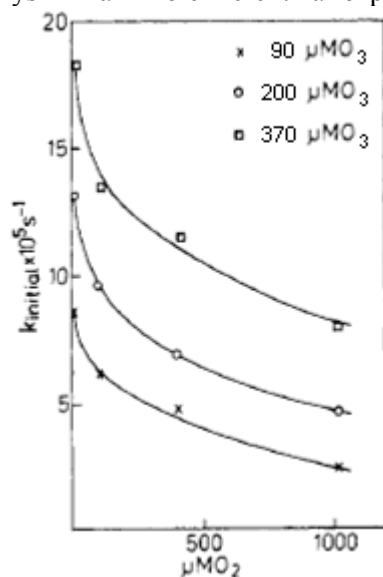
Tudíž průběhu tvorby a zániku fosforečnanového radikálu se účastní dvě látky, které mají k ozonu vysokou reaktivitu ( $\text{HO}^\bullet$  a  $\text{HO}_2^\bullet$ ) a jedna vzniká  $\text{HO}_2^\bullet$ . To vede k inhibici řetězové reakce rozpadu ozonu ve vodě v přítomnosti fosforečnanových iontů a k poklesu rychlosti jeho rozpadu [45].

### 2.10.5.3 Vliv koncentrace kyslíku

Kyslík se tvoří během rozpadu ozonu podle reakce:



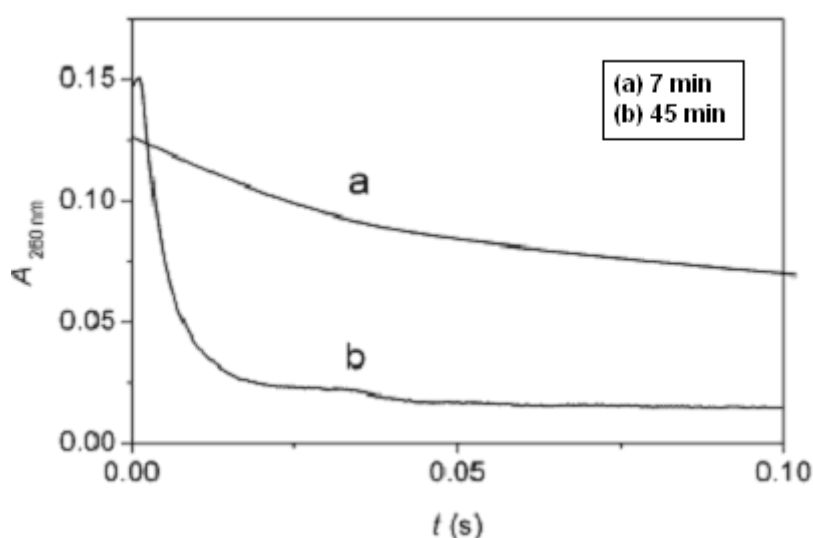
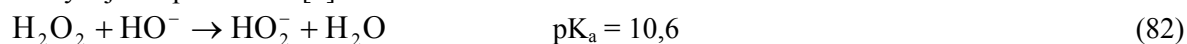
Podle Sehesteda stabilizuje kyslík kyselý vodný roztok ozonu. Obr. 18, znázorňuje rychlostní konstanty pro tři různé koncentrace  $\text{O}_3$  při 31°C jako funkce koncentrace  $\text{O}_2$ . V roztocích s nízkou koncentrací kyslíku (<10 % kyslíku vzhledem k  $\text{O}_3$ ) je počáteční rychlost rozpadu 2 až 4krát vyšší než v roztocích nasycených  $\text{O}_2$  (~ 1000  $\mu\text{mol.l}^{-1}$   $\text{O}_2$ , 31°C). Poměr rychlostních konstant pro roztoky bez kyslíku a nasycených kyslíkem je funkcí koncentrace  $\text{O}_3$ . Při vysokých koncentracích  $\text{O}_3$  tento poměr klesá. Tato změna v poměru může být přisouzena rychlejší tvorbě  $\text{O}_2$  v roztocích s vyšší koncentrací  $\text{O}_3$ . Autorův výzkum ukázal, že kyslík má inhibiční efekt na rozpad ozonu. [43].



Obr. 18: Vliv koncentrace kyslíku na rychlostní konstantu rozpadu ozonu při pH = 2 [43]

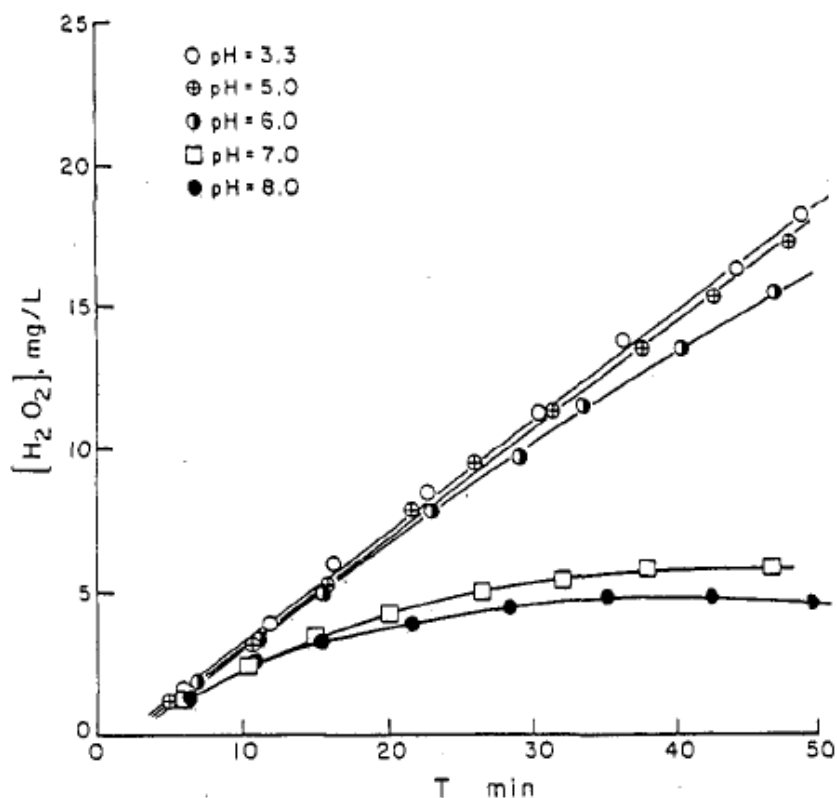
#### 2.10.5.4 Vliv doby syčení na tvorbu peroxidu vodíku

Způsob, jak jsou připraveny zásobní roztoky ozonu má také vliv kinetiku jeho rozpadu. Roztoky ozonu jsou připravovány probubláváním slabě kyselého vodného roztoku plynou směsí ( $O_3 + O_2$ ). Bylo prokázáno, že stoupající doba probublávání redukuje dobu života ozonu v následných kinetických experimentech a také ovlivňuje tvar kinetické dráhy (Obr. 19). Tento efekt byl interpretován za podmínek pomalé acidické dekompozice ozonu v  $H_2O_2$ , který se akumuloval během přípravy zásobního roztoku. Peroxid vodíku sám osobně nereaguje s ozonem, ale jeho deprotonovaná forma je velmi účinný katalyzátor dekompozice. Po zalkalizování roztok ozonu v kinetických experimentech se začne prudce tvořit  $HO_2^-$  podle reakce 82 a v této disociované formě účinně katalyzuje rozpad ozonu [7].



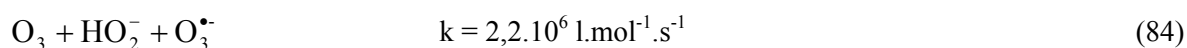
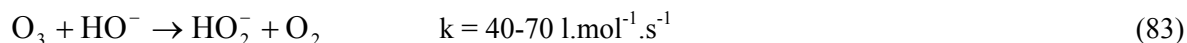
Obr. 19: Účinek doby tvorby ozonu na kinetickou dráhu rozpadu vodného ozonu [7]

Jak je vidět na Obr. 20, stoupá množství  $H_2O_2$  v zásobním roztoku ozonu se stoupajícím časem výroby. Vliv pH na akumulaci  $H_2O_2$  je značný. To je způsobeno tím, že  $H_2O_2$  reaguje s ozonem pouze v disociované formě ( $HO_2^-$ , viz. reakce 82). Tudíž bude při rostoucích hodnotách pH vyšší zastoupení  $HO_2^-$ , který bude spotřebováván reakcí s ozonem [50].



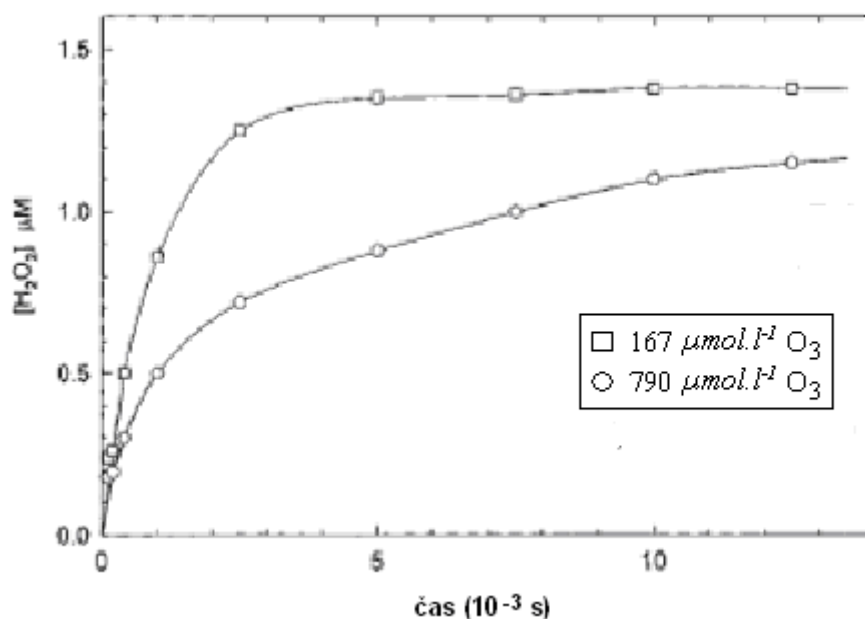
Obr. 20: Akumulace  $H_2O_2$  jako funkce doby výroby ozonu při různém pH [50]

$H_2O_2$  reaguje s ozonem pouze v disociované podobě  $HO_2^-$ . Následující reakce popisují iniciaci rozpadu ozonu:



Rychlostní konstanta reakce ozonu s  $HO_2^-$  je zhruba o 5 řádů vyšší ve srovnání s konstantou pro  $HO^-$ . Tudíž ve vodných roztocích, kde jsou koncentrace  $H_2O_2$  větší než  $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$  je rozpad ozonu iniciovaný  $HO_2^-$  rychlejší než  $HO^-$  ionty (tato relace platí pro  $\text{pH} < 11,6$ ) [26].

Sehested udává, že malé množství ( $1-2 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$ ) peroxidu vodíku vzniká jako výsledek rozpadu ozonu ve skleněné stříkačce (100 ml) při  $31^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2$ . Na počátku se rychle tvoří  $H_2O_2$  s rychlostí úměrnou rozpadu ozonu. Poté se tvorba zpomalí, dokud nakonec nedosáhne koncentrace  $H_2O_2$  konstantní úrovně v čase okolo poločasu rozpadu ozonu. Poté co se zhruba 80 %  $O_3$  rozpadne, klesá koncentrace  $H_2O_2$  jen nepatrně. Konstantní koncentrace  $H_2O_2$  je  $1,2-1,4 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$   $H_2O_2$  při  $31^\circ\text{C}$  a změna v počáteční rychlosti tvorby během rozpadu ozonu je v souladu se simultánní tvorbou a spotřebou  $H_2O_2$  s rychlostmi úměrnými koncentraci  $O_3$ . Obr. 21 ukazuje, že konstantní koncentrace  $H_2O_2$  je méně závislá na počáteční koncentraci  $O_3$  a pH, ale závisí na teplotě. Také v reakční nádobě různé velikosti vznikají rozdílné koncentrace  $H_2O_2$ . Čím větší nádoba, tím méně  $H_2O_2$  bylo detekováno [47].

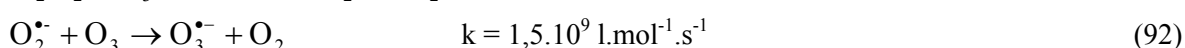
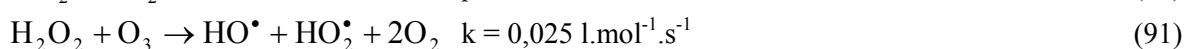
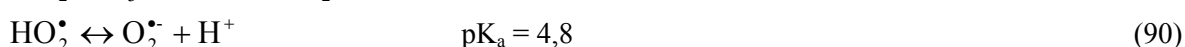
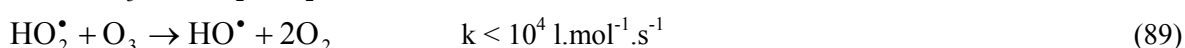
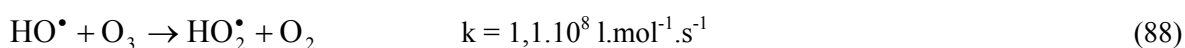
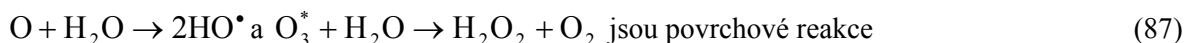


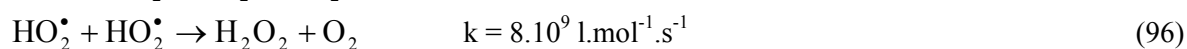
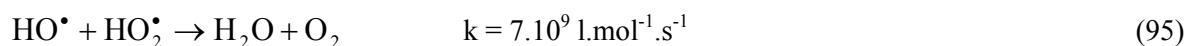
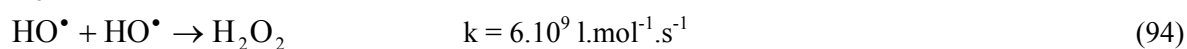
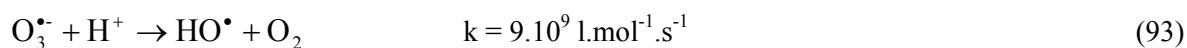
Obr. 21: Tvorba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> během rozpadu ozonu v kyselém roztoku při 31°C, pH = 2 [47]

#### 2.10.5.5 Vliv geometrie a materiálu reakční nádoby

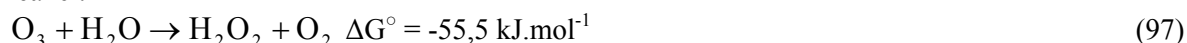
Z experimentálních výsledků Sehesteda vyplývá mechanismus, kde je H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (reakce 87) tvořen na povrchu skleněné nádoby jako výsledek disociace ozonu (reakce 85 a 86) následovanou reakcí s ozonem, což vede ke tvorbě HO• a HO<sub>2</sub>• radikálů (reakce 91). Tvorba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je v souladu se sledováním Heikese a kol., kteří měřili tvorbu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> při provzdušňování vody ozonizovaným vzduchem ve skleněné nádobě a usoudili, že jejich výsledky jsou v rozporu s mechanismem, který zahrnuje reakci O<sub>3</sub> + HO•. Údajný mechanismus pro vysvětlení jejich výsledků zahrnoval povrchové reakce na stěnách nádoby. Předpokládá se, že se ozon sorbuje na skleněných površích a že v kontaktu s kapalnou vodou hydrolyzuje, nebo jsou molární disociací tvořeny radikály, které následně produkují H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Po desorpci může H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagovat v objemu roztoku [47].

Autorovo sledování závislosti rozpadu ozonu s přidávkou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na velikosti reakční nádoby naznačuje, že terminace řetězové reakce rozpadu ozonu souvisí s velikostí povrchu reakční nádoby. Inicie řetězové reakce probíhá, v případě přidávky H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, homogenní reakcí v objemu roztoku mezi peroxidem vodíku a ozonem (reakce 91). Pokud by terminační reakce měla být také homogenní, buď reakce radikál-radikál nebo reakce s nečistotami, byla by sledována stejná rychlost rozpadu ozonu ve všech nádobách. Avšak závislost rychlosti rozpadu na velikosti povrchu nádoby jasně ukazuje, že převládá heterogenní terminace, zatímco příspěvek homogenní radikál-radikálové terminace je v těchto experimentech zanedbatelný [47].



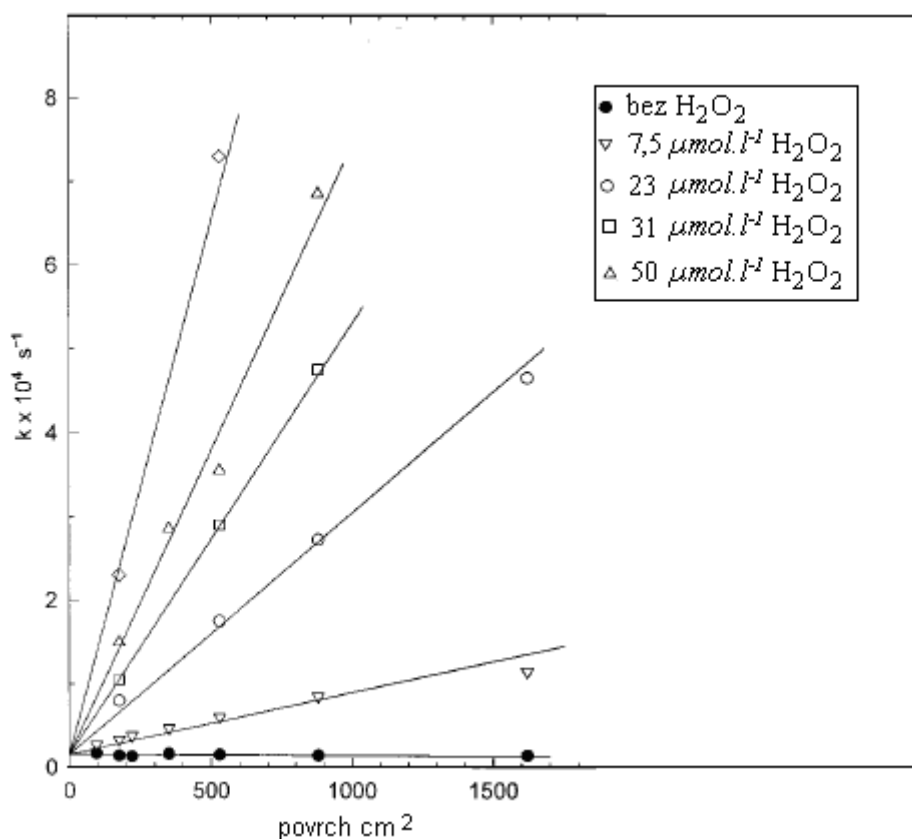


Již dříve bylo ukázáno, že iniciace rozpadu ozonu v kyselém prostředí souvisí s disociací ozonu (reakce 85 a 86). Je možné že povrch katalyzuje reakci buď atomu kyslíku nebo excitované molekuly ozonu s vodou, což vede k  $\text{HO}^{\bullet}$  radikálům a  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reakce 87). Ačkoli není přesná povaha povrchových reakcí známa, jeví se tvorba  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako nejpravděpodobnější, protože je to jediná termodynamicky možná bimolekulární reakce schopná konverze  $\text{O}_3$  na sloučeniny iniciující řetězovou reakci.



Dalšími reakcemi  $\text{H}_2\text{O}_2$  s  $\text{O}_3$  jsou tvořeny  $\text{HO}^{\bullet}$  a  $\text{HO}_2^{\bullet}$  radikály, které se mohou šířit v objemu a reagovat s ozonem. Rozpad ozonu řetězovou reakcí v kyselých roztocích (pH 0-4) je iniciován rovnovážnou reakcí ozonu (reakce 85 a 86) a propagován radikály  $\text{HO}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  a  $\text{HO}_2^{\bullet}$ . Srovnáním kinetiky rozpadu  $\text{O}_3$  s a bez přídavku  $\text{H}_2\text{O}_2$  do reakčních nádob různých velikostí bylo autorem shrnuto, že iniciační a terminační reakce jsou katalyzované povrchem skleněné reakční nádoby. Heterogenní tvorba  $\text{H}_2\text{O}_2$  během rozpadu ozonu byla experimentálně ověřena. To hraje zásadní roli v iniciaci řetězové reakce, tvorbě reakci propagujících radikálů  $\text{HO}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  a  $\text{HO}_2^{\bullet}$  reakcí s ozonem (reakce 91). V experimentech bez přídavku  $\text{H}_2\text{O}_2$  v rozsahu poměrů objem/povrch se efekt povrchové katalytické iniciace projevuje pouze v rovnovážné koncentraci  $\text{H}_2\text{O}_2$ , zatímco rychlost rozpadu ozonu zůstává neměnná, což indikuje efekt heterogenní terminace. Avšak při přídavku  $\text{H}_2\text{O}_2$  se mění rychlost rozpadu ozonu se změnou velikost reakční nádoby. Čím větší je nádoba, tím vyšší je rychlost rozpadu ozonu. To je podle autora způsobeno tím, že při velkém objemu se snižuje relativní povrch. A pokud je terminace povrchově katalyzovaná, dochází k menšímu počtu terminačních reakcí na povrchu nádoby. Tento efekt stoupá s rostoucím množstvím přidaného  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Iniciace rozpadu ozonu je také katalyzována povrchem skleněných nádob, tudíž budou počáteční rychlostní konstanty rozpadu ozonu stoupat s rostoucí velikostí povrchu nádoby (Obr. 22) [47].





Obr. 22: Počáteční rychlostní konstanty reakce prvního řádu pro rozpad  $100 \mu\text{mol.l}^{-1} \text{O}_3$  jako funkce velikosti povrchu nádoby [47]

## 2.11 Analytické metody pro stanovení koncentrace ozonu ve vodě

Výběr analytické metody hraje významnou roli při sledování zbytkové koncentrace ozonu ve vodě. Důležité je, aby výsledky stanovení nebyly rušeny vznikajícími meziprodukty při rozpadu ozonu, které jsou také schopné oxidace a dalšími látkami, které sledovaný systém obsahuje. Zde jsou uvedeny nejčastěji používané metody stanovení zbytkové koncentrace ozonu ve vodě. Z dostupné literatury vyplývá, že valná většina autorů upřednostňuje indigovou kolorimetrickou metodu a přímou spektrofotometrii.

### 2.11.1 ACVK metoda

Kyselá chromviolet K [1,5-bis-(4-methylfenyl-amino-2-sodný sulfonát)-9,10-anthrachinon] je snadno odbarvována ozonem. Tato metoda je používána od roku 1968. Pokles absorbance při 550 nm je přímo úměrný koncentraci ozonu. Je pozoruhodné, že tato metoda je prosta interferencí. Volný a vázaný chlor a chlorečnanový iont v koncentraci pod  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  neruší stanovení. Detekční limit ACVK metody je  $25 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Zjevné výhody této metody jsou snadné provedení, stabilita zbarvení roztoku, lineární průběh kalibrace v rozsahu  $0,05\text{--}1 \text{ mg.l}^{-1}$  ozonu a nepřítomnost interferencí při nízkých koncentracích manganu, chloru, organických peroxidů a ostatních produktů ozonizace organických látek [11].

### 2.11.2 UV absorpce

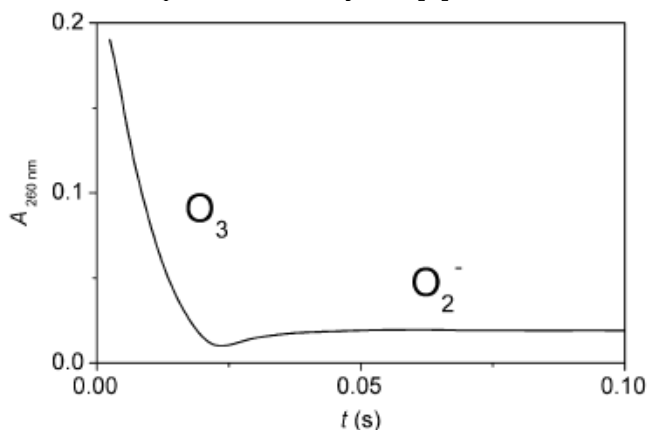
Měření absorpce v ultrafialové oblasti může být použito pro stanovení zbytkové koncentrace ozonu při vlnových délkách 258-260 nm, nebo 253,7 nm, což může být dosaženo použitím nízkotlakové rtuťové výbojky a spektrálních filtrů. Jedná se o přímou metodu stanovení ozonu. Je zde však nejistota vzhledem k molární absorptivitě vodného ozonu. V literatuře jsou udávány hodnoty od 2900 do 3600 l.mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Pokud je molární absorptivita pro zbytkový ozon ve vodném roztoku přesně známa, je v principu UV absorpce absolutní metoda pro stanovení zbytkového ozonu a není závislá na kalibraci, nebo standardizaci oproti ostatním analytickým metodám. Ve skutečnosti je však voda, která neobsahuje látky interferující stanovení UV absorpcí velmi neobvyklá. Tudíž je pro měření zbytkového ozonu v pitné vodě UV absorpce obecně nepřijatelná [11].

Také některé meziproducty rozpadu ozonu je podle Nemese možné měřit přímou absorpcí v UV a VIS oblasti [48].

	260 nm	430 nm	600 nm
O <sub>3</sub>	3135	0	0
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2000	0	0
O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	2000	0
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	164	0	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13.9	0	0
OH <sup>-</sup>	0.027	0	0
OH	405	0	0
HO <sub>2</sub>	500	0	0
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0	1860

Obr. 23: Molární absorpční koeficienty (l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) [48]

Ozon vykazuje charakteristický absorpční pás při  $\lambda_{\max} = 260$  nm, což se využívá pro monitorování rozpadu ozonu v středně alkalickém roztoku. Když pH stoupne, vznikají relativně ostrá minima na kinetických drahách a je zřetelný příspěvek jiných absorbujících látek. To může být interpretováno, jako kombinace rozpadu ozonu a vzniku O<sub>2</sub><sup>-</sup>, který má také měřitelnou absorbanci při této vlnové délce (Obr. 24). Při relativně vysokém pH (>12) se tvoří O<sub>3</sub><sup>-</sup> radikál v dostatečných koncentracích a jeho tvorba a rozpad může být podle Fábiana studována při charakteristickém absorpčním pásu při  $\lambda_{\max} = 430$  nm. V důkladně navržených a provedených experimentech může být podle autora detekován také radikál CO<sub>3</sub><sup>-</sup> při 600 nm, pokud je uhličitánový iont přidán do směsi. Absorbance se v tomto případě mění velmi málo, což vyžaduje pečlivé zhodnocení hrubých dat. Mělo by být zmíněno, že se reaktivní meziproducty mohou akumulovat na detekovatelných koncentračních hladinách, pouze pokud se ozon rozpadá relativně rychle [7].



Obr. 24: Typická kinetická dráha při 260 nm.[7]

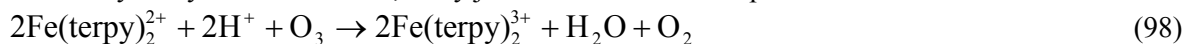
### 2.11.3 Indigová kolorimetrická metoda

Tato metoda je kvantitativní, selektivní a jednoduchá. Nahrazuje metody založené na měření celkového množství oxidantů. Je aplikovatelná na jezerní vodu, infiltrovanou říční vodu, povrchovou vodu obsahující mangan, extrémně tvrdou povrchovou vodu a biologicky upravenou splaškovou vodu. Princip je takový, že v kyselých roztocích odbarvuje ozon prudce indigo (indigo-5,5',7-trisulfonát draselný). Pokles v absorbanci je lineární se stoupající koncentrací ozonu. Konstanta úměrnosti při 600 nm je  $0,42 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$  ( $\epsilon = 20\,000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) v porovnání s absorpcí čistého ozonu v ultrafialové oblasti ( $2950 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  při 258 nm.)

Peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a organické peroxidy odbarvují indigo velmi pomalu.  $\text{H}_2\text{O}_2$  neruší stanovení, pokud je ozon měřen v méně než 6 h po přidání reagentů. Organické peroxidy mohou reagovat rychleji.  $\text{Fe(III)}$  neruší stanovení.  $\text{Mn(II)}$  neruší stanovení, ale je oxidován ozonem na formy, které odbarvují indigo. Korekce se provádí na slepé stanovení, ve kterém byl ozon zničen selektivně. Bez korekce dává  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  ozonizovaného manganu odezvu zhruba  $0,08 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  zdánlivého ozonu. Chlor také ruší stanovení. Nízké koncentrace chloru ( $<0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) může být maskováno kyselinou malonovou. Brom, který může být tvořen oxidací bromidů, ruší stanovení (1 mol  $\text{HOBr}$  odpovídá 0,4 molu ozonu). V přítomnosti  $\text{HOBr}$  nebo chloru přesahujícím  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  nemůže být touto metodou provedeno přesné měření ozonu. Pro spektrofotometrickou metodu používající termostatované kyvety a vysoce kvalitní spektrofotometr je dolní mez  $2 \mu\text{g O}_3$  na 1 litr. Praktická dolní mez pro měření reziduí ozonu je  $10\text{--}20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  [51].

### 2.11.4 Metoda s Bis-(terpyridin)železnatým komplexem

Principem metody je měření změny absorbance Bis-(terpyridin)železnatého komplexu, ve zředěném roztoku kyseliny chlorovodíkové, který je odbarvován ozonem při 552 nm.



Ozon zde oxiduje  $\text{Fe(terpy)}_2^{2+}$  na  $\text{Fe(terpy)}_2^{3+}$ . Protože molární absorptivita  $\text{Fe(terpy)}_2^{2+}$  je vysoká ( $1,1 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) a molární absorptivita  $\text{Fe(terpy)}_2^{3+}$  je zanedbatelná při absorpčním maximu  $\text{Fe(terpy)}_2^{2+}$ , je pokles absorbance  $\text{Fe(terpy)}_2^{2+}$  při 552 nm přímo korelován s koncentrací ozonu. Tuto metodu ruší pouze chlor. Při koncentraci Bis-(terpyridin)železnatého komplexu  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  dává dávka chloru  $337 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  absorbanci rovnající se  $0,31 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  ozonu [11].

### 2.11.5 Metoda s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem (DPD)

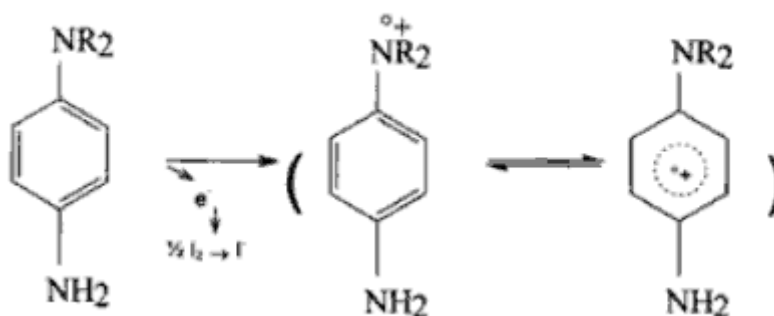
N,N-diethyl-1,4-fenylendiamin (DPD)

Tato spektrofotometrická metoda slouží ke stanovení ozonu při nízkých koncentracích ( $0,02\text{--}2,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$ ). Přímá oxidace DPD ozonem je velmi pomalá. Proto je koncentrace ozonu měřena nepřímo oxidací jodidu ozonem ( $\text{pH} = 6$ ).



Jod reaguje s DPD za tvorby radikál kationtu, který má červenou barvu. Radikál kationt  $\text{DPD}^{\bullet}$  tvoří poměrně stabilní zbarvení s dvěma absorpčními maximy při 510 nm a 551 nm. Intenzita zbarvení je úměrná koncentraci ozonu. Po přidání reagentů je vzorek stálý pouze 5 min [31].

Tato metoda je však neselektivní, jelikož jod může být oxidován i dalšími oxidanty. Proto by mohla být tato metoda zvážena spíše jako kvalitativní stanovení oxidantů, raději než kvantitativní metoda pro stanovení ozonu [11].



Obr. 25: Oxidace DPD [31].

### 2.11.6 Mn-o-tolidinová metoda

Tato metoda je založena na vybarvení bezbarvého roztoku o-tolidinu do žluta po reakci s ozonem rozpuštěným ve vodě. V prvním kroku reaguje ozon s dvojmocným manganem za vzniku  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , který dále oxiduje o-tolidin za vzniku žluté sloučeniny. Intenzita žlutého zbarvení je přímo úměrná koncentraci ozonu. Měření probíhá v absorpčním maximu při  $\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$  [52].

### 2.11.7 Jodometrická metoda

Při této metodě je v roztoku jodidu draselného jodid oxidován ozonem na jod. Nejsou zde použity tlumivé roztoky a pH je upraveno kyselinou sírovou na hodnotu 2. Vzniklý jod je titrován thiosíranem sodným při použití škrobu jako indikátoru bodu ekvivalence. Stechiometrie reakce byla rozsáhle studována a pohybuje se v rozsahu 0,65 až 1,5. Faktory ovlivňující stochiometrii jsou pH, složení tlumivých roztoků, jejich koncentrace, koncentrace jodidu a reakční doba. Tato metoda není selektivní a proto jsou měřeny všechny přítomné oxidanty přítomné během rozpadu ozonu v roztoku jako  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bylo zde několik modifikací této metody, aby se získala požadovaná stochiometrie 1:1. Avšak pokud je tato stochiometrie pozorována, jeví se spíše jako výsledek rovnováhy mezi různými reakcemi. Ideálně by byla reakce ozonu s jodidem draselným následující [11]:



vzniklý jod je titrován thiosíranem sodným:



### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce bylo studium chemických reakcí spojených se samovolným rozpadem ozonu ve vodě s využitím spektrofotometrie v UV oblasti pro stanovení jeho koncentrace. V rámci možností přístrojového vybavení byla měřena celková kinetika rozpadu ozonu za absence scavengerů a tlumivých roztoků, aby se předešlo jejich interakci s ozonem a s produkty jeho samovolného rozpadu. pH vody před ozonizací bylo upravováno pouze roztoky NaOH a HClO<sub>4</sub> čistoty p.a.

#### 3.1 Metodika

##### 3.1.1 Použité přístroje a vybavení

###### 3.1.1.1 Ozonizátor

- ozonizátor Azcozon (Azco Industries Ltd., Canada)
- výroba tichým elektrickým výbojem
- výkon: 4 g.h<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> ze vzduchu, 8 g.h<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> z kyslíku při průtoku plynu 5 l.min<sup>-1</sup>

###### 3.1.1.2 Spektrofotometr

- Specord 40 (Analytik Jena AG, Germany)
- univerzální jedopaprskový spektrofotometr pro spektrální rozsah UV až NIR (190 – 1100 nm)
- termostatovaný držák kyvet s magnetickým mícháním
- křemenná kyveta 1 cm

###### 3.1.1.3 Subambientní termostat

- MK 70 subambientní termostat (VEB MLW Prüfgerate-werk Medingen, SRN)

###### 3.1.1.4 Ultratermostaty

- UH4 ultratermostat (VEB MLW Prüfgerate-werk Medingen, SRN)
- M8 ultratermostat (VEB MLW Prüfgerate-werk Medingen, SRN)

###### 3.1.1.5 Univerzální Kolorimetr

- Universal-Kolorimeter Multicol (Zeiss Ikon, SRN)
- Multicol-Keil Nr. 31 pro stanovení rozpuštěného ozonu ve vodě Mn-o-tolidinovou metodou

###### 3.1.1.6 pH metr

- pH metr ORION model 290A (ORION Research Inc., Boston, USA)

##### 3.1.2 Použitý software

- MS Windows XP Professional SP2
- MS Excel 2003
- WinASPECT (Analytik Jena, software pro ovládání spektrofotometrů Specord a jejich příslušenství)

### 3.1.3 Použité chemikálie a roztoky

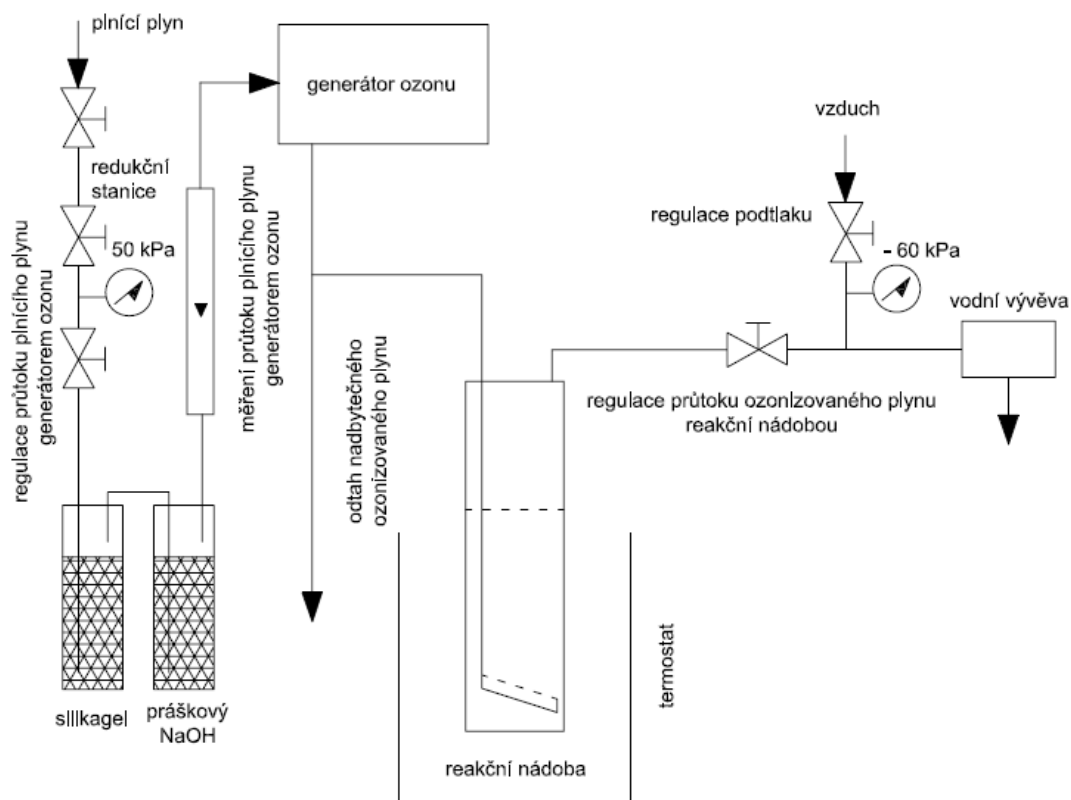
- standardní puify Mettler Toledo (Mettler-Toledo GmbH, Process Analytics, Urdorf) pH 7,00; 4,01; 9,21 pro kalibraci pH metru ORION model 290A
- roztok NaOH (p.a.) o koncentraci 0,1 a 0,02 mol.l<sup>-1</sup> pro úpravu pH vody před ozonizací
- roztok HClO<sub>4</sub> (p.a.) o koncentraci 0,1 a 0,01 mol.l<sup>-1</sup> pro úpravu pH vody před ozonizací
- demineralizovaná voda
- redestilovaná voda
- 0,36% roztok MnSO<sub>4</sub> pro Mn-o-tolidinovou metodou
- roztok o-tolidinu pro Mn-o-tolidinovou metodou

### 3.1.4 Pracovní postup

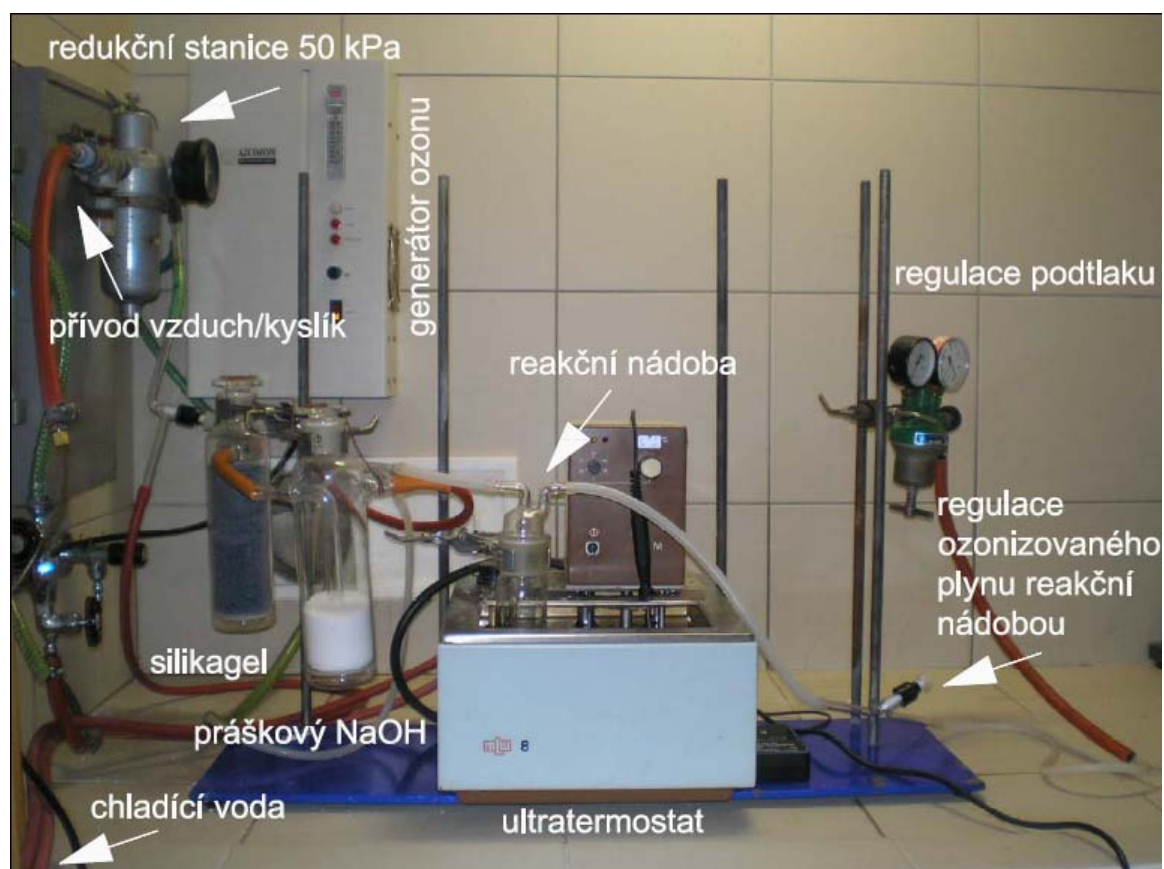
Reakční nádoba o objemu 250 ml byla naplněna redestilovanou vodou (v dalších měřeních vodovodní vodou) o objemu 200 ml. Voda byla probublávána směsí O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> po dobu 5 min, při použití kyslíku nebo vzduchu jako plnicího plynu ozonizátoru. Poté byl vzorek odpipetován do křemenné kyvety (1 cm) a kyveta byla uzavřena teflonovým víčkem. Po umístění kyvety do termostatovaného držáku spektrofotometru bylo započato měření při vlnové délce 260 nm. pH vody bylo upravováno před ozonizací pomocí roztoků NaOH a HClO<sub>4</sub>. Jelikož se pH před a po ozonizaci lišilo, bralo se v úvahu pH po ozonizaci, kterém zůstávalo neměnné během celého měření reakce rozpadu ozonu ve spektrofotometru.

#### 3.1.4.1 Uspořádání experimentální aparatury

Na Obr. 26 a 27 a 28 je znázorněno pokusné zapojení aparatury použité při studiu samovolného rozpadu ve vodě. Průtok plnicího plynu (vzduch, kyslík) generátorem ozonu byl nastaven na 5 l.min<sup>-1</sup>. Před vstupem do ozonizátoru byl plyn zbaven vlhkosti průchodem přes silikagel a poté zbaven CO<sub>2</sub> průchodem přes práškový hydroxid sodný (NaOH). Ozonizovaný plyn byl do reakční nádoby přisáván vodní vývěvou za stálého podtlaku na výstupu z nádoby. Reakční nádoba byla termostatována v ultratermostatu UH4. Jako teplotonosné medium byla použita demineralizovaná voda.

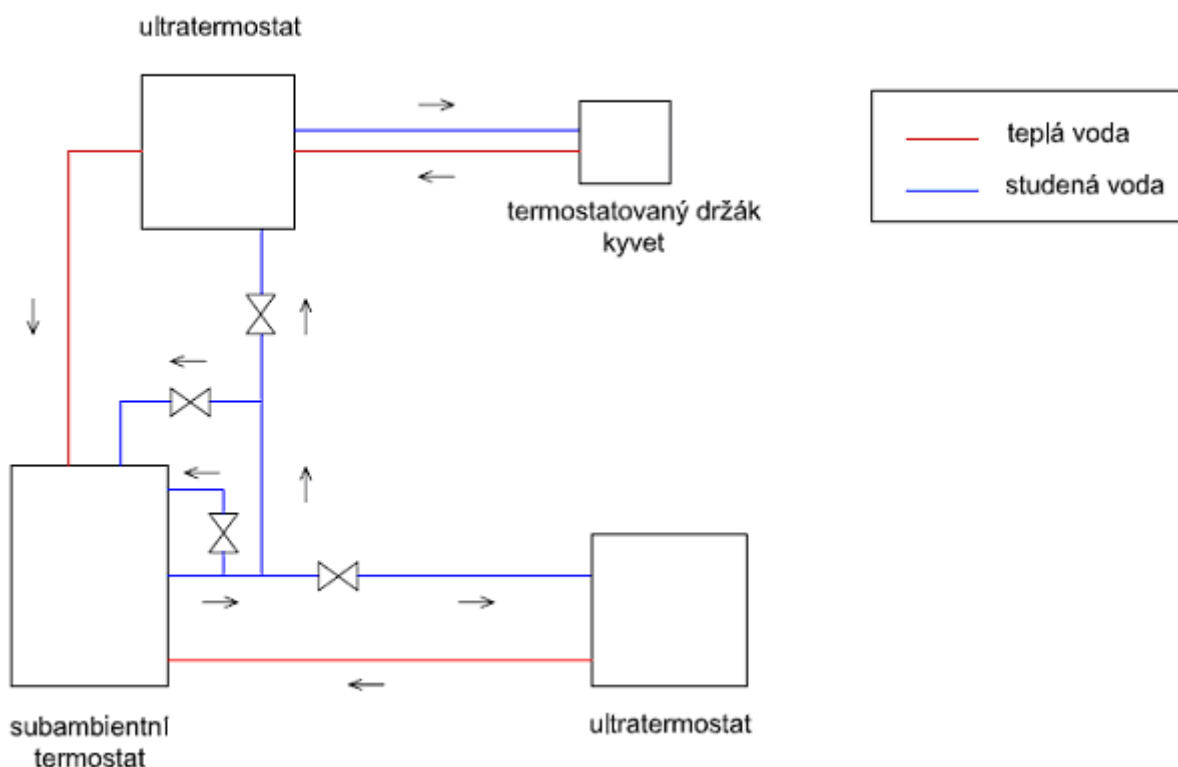


Obr. 26: Schéma pokusného zařízení



Obr. 27: Reálné uspořádání pokusného zařízení

Systém řízení teploty byl zajištěn dvěma ultratermostaty a jedním subambientním termostatem (Obr. 28). Subambientní termostat sloužil k chlazení vody až do teplot  $+1^{\circ}\text{C}$ . Chladicí voda byla čerpána dvěma větvemi do ultratermostatů, které vyhřívaly teplotnosné medium na požadovanou teplotu. Z jednoho ultratermostatu byla demineralizovaná voda dále čerpána do termostatovaného držáku kyvety k jejímu temperování. Ve druhém termostatu byl umístěn pokusný reaktor pro sycení vody ozonem.



Obr. 28: Blokové schéma řízení teploty

### 3.1.5 Stanovení koncentrace ozonu

Pro stanovení koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě byla použita Mn-o-tolidinová metoda. Vyhodnocení proběhlo na základě měření absorbancí při vlnové délce 437 nm; koncentrace ozonu pro kalibraci byla určena paralelním stanovením univerzálním kolorimetrem Multicol a samo měření na kolorimetru probíhalo podle pracovního postupu od výrobce. Metoda byla hodnocena podle kritérií ČSN ISO 8466-1 [53].



## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

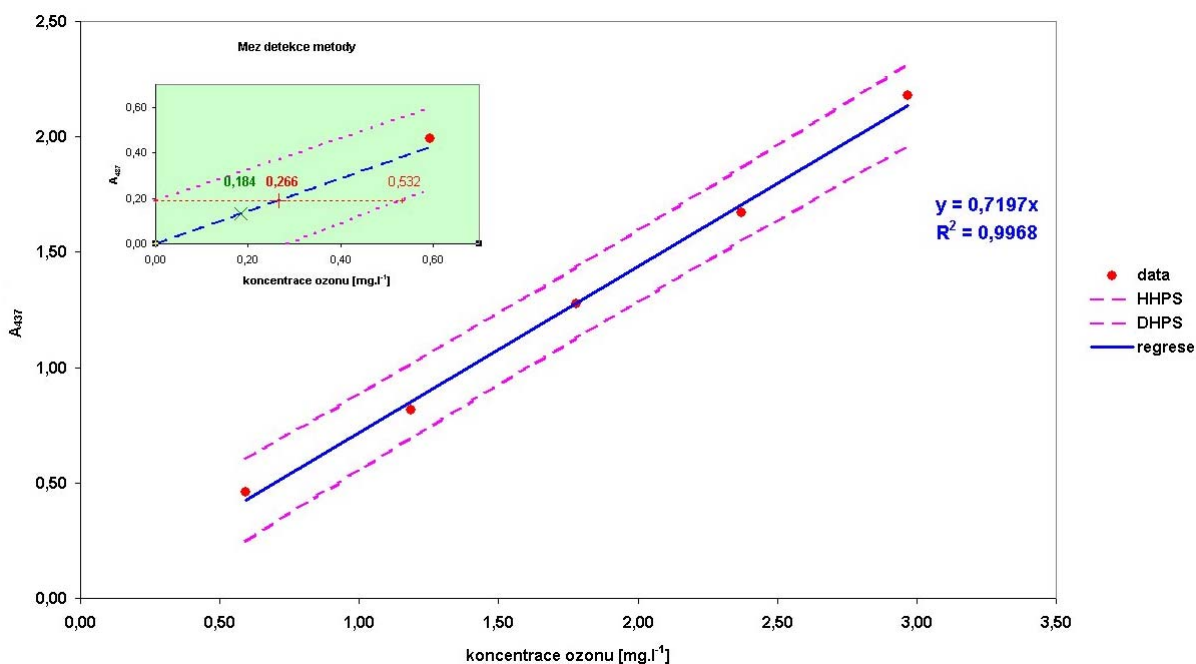
### 4.1 Kalibrace stanovení koncentrace ozonu

Ke sledování kinetiky samovolného rozpadu ve vodě bylo použito měření časové závislosti absorbance UV záření při vlnové délce 260 nm (dále označované  $A_{260}$ ) v uzavřené termostátované magneticky promíchávané křemenné kyvetě. Pro kompletní zpracování získaných výsledků bylo třeba nalézt vztah mezi  $A_{260}$  a koncentrací ozonu. K tomuto účelu byla pro svou jednoduchost vybrána mangan-o-tolidinová metoda stanovení koncentrace ozonu ve vodě. Získaná data vyhověla testu linearity kalibrační závislosti dle ČSN ISO 8466-1 a vzhledem k tomu, že úsek na ose  $y$  v regresní rovnici kalibrační přímky se na hladině statistické významnosti  $\alpha = 0,05$  nelišil významně od nuly, tak pro další výpočty byla použita regresní rovnice ve tvaru:

$$A_{437} = 0,7197 \cdot c,$$

kde  $A_{437}$  je absorbance roztoku získaného při stanovení ozonu ve vodě mangan-o-tolidinovou metodou a  $c$  je koncentrace ozonu ve vodě v  $\text{mg.l}^{-1}$ . Na Obr. 29 je prezentována tato kalibrační závislost grafickou formou. V levém horním rohu obrázku je znázorněn princip stanovení meze detekce metody (DLM) dle Grahama [54]. Pro srovnání je v obrázku zakreslena i hodnota DLM dle Millera [55].

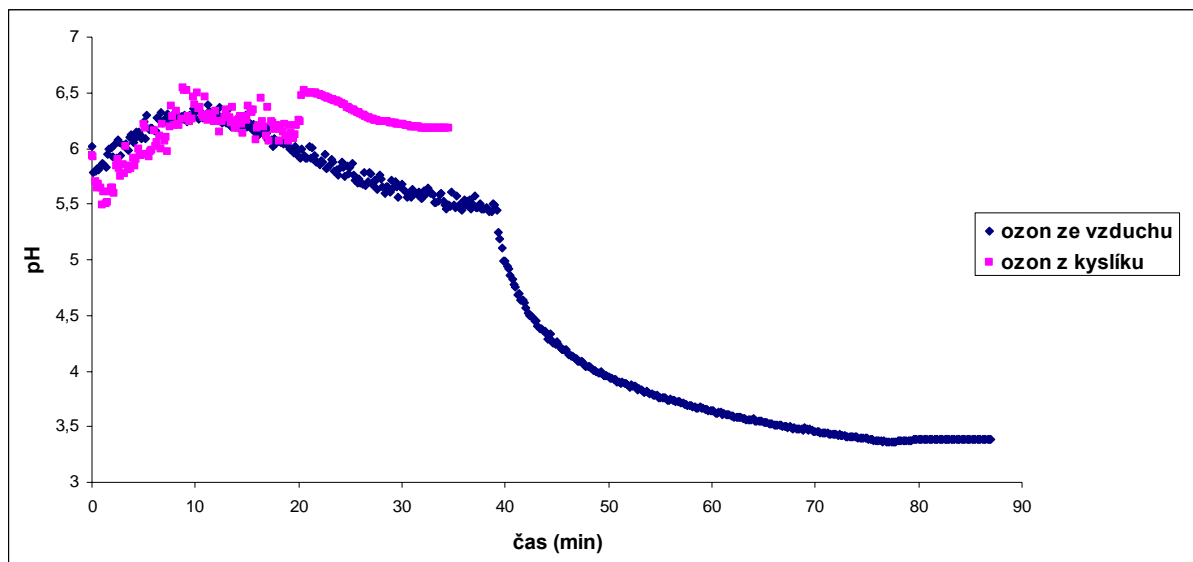
Pro získanou sadu kalibračních dat byly nalezeny hodnoty  $\text{DLM}_{\text{Graham}} = 0,266 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_3$  a  $\text{DLM}_{\text{Miller}} = 0,184 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_3$



Obr. 29: Stanovení ozonu Mn-o-tolidinovou metodou (kalibrace)

## 4.2 Vliv ozonizace na pH vzniklého vodného roztoku

Již na začátku měření bylo zjištěno, že se pH redestilované vody, v nepřítomnosti tlumivých roztoků, po 5 min ozonizace změní. To bylo nutné brát v potaz, jelikož má pH značný vliv na kinetiku rozpadu ozonu ve vodě. Proto byl proveden pokus ve kterém byl sledován pokles pH během ozonizace, při použití kyslíku i vzduchu pro výrobu ozonu. V případě výroby ozonu ze vzduchu bylo nutné také ověřit, zda je promývačka naplněná práškovým NaOH schopna odstranit všechny  $\text{CO}_2$  ze vzduchu, aby nedocházelo k dalšímu okyselení. Při použití vzduchu pro výrobu ozonu byla voda nejprve 40 min probublávána vzduchem, poté 40 ozonizovaným vzduchem a následně byla 7 min ponechána bez zásahu. U kyslíku jako plnicího plynu byla voda na 10 min probublávána kyslíkem a dále 10 min ozonizovaným kyslíkem. Poté byla voda opět ponechána 15 min stát. U obou experimentů byl zachován stejný průtok plynů reakční nádobou. Na Obr. 30 je vidět změna pH ozonizované vody v závislosti výše zmíněných podmínkách.



Obr. 30: Změna pH vody během ozonizace

Jak je z obrázku vidět, pH vody při použití kyslíku jako plnicího plynu se ve výsledku změní jen nepatrně. Zpočátku dochází vystřipování volného oxidu uhličitého a pH tudíž roste. Rozptýl hodnot je zde způsoben tím, že bylo pH měřeno přímo v reakční nádobě, což mělo vliv na jeho stanovení (tvorba bublin a intenzivní promíchávání) a tudíž mohlo způsobit i nárůst hodnoty pH po začátku probublávání. Po spuštění ozonizace pH nepatrně klesá. Se zastavením průtoku ozonizovaného plynu reakční nádobou došlo k postupnému ustálení pH (rozdíl pH mezi počáteční a výslednou hodnotou  $\Delta\text{pH} = 0,249$ ).

Při použití vzduchu pro výrobu ozonu však dochází k razantnějším změnám hodnoty pH. Jako u kyslíku pH nejprve roste, což je pravděpodobně rovněž způsobeno stripováním volného  $\text{CO}_2$  a promícháváním vody. Zhruba po 10 min provzdušňování začne pH mírně klesat a projevuje se zde zřejmě nedokonalá eliminace  $\text{CO}_2$  ze vzduchu pro výrobu ozonu. Po spuštění ozonizace začne hodnota pH rapidně klesat. Lze předpokládat, že je tento jev způsoben přítomností  $\text{N}_2$  v použitém vzduchu, který je v ozonizátoru oxidován za vzniku oxidů dusíku a po jejich reakci s vodou se může tvořit  $\text{HNO}_3$ . Po zastavení průtoku plynu reakční nádobou dojde k ustálení pH, které se již dále nemění (rozdíl pH mezi počáteční a výslednou hodnotou  $\Delta\text{pH} = 2,631$ ).

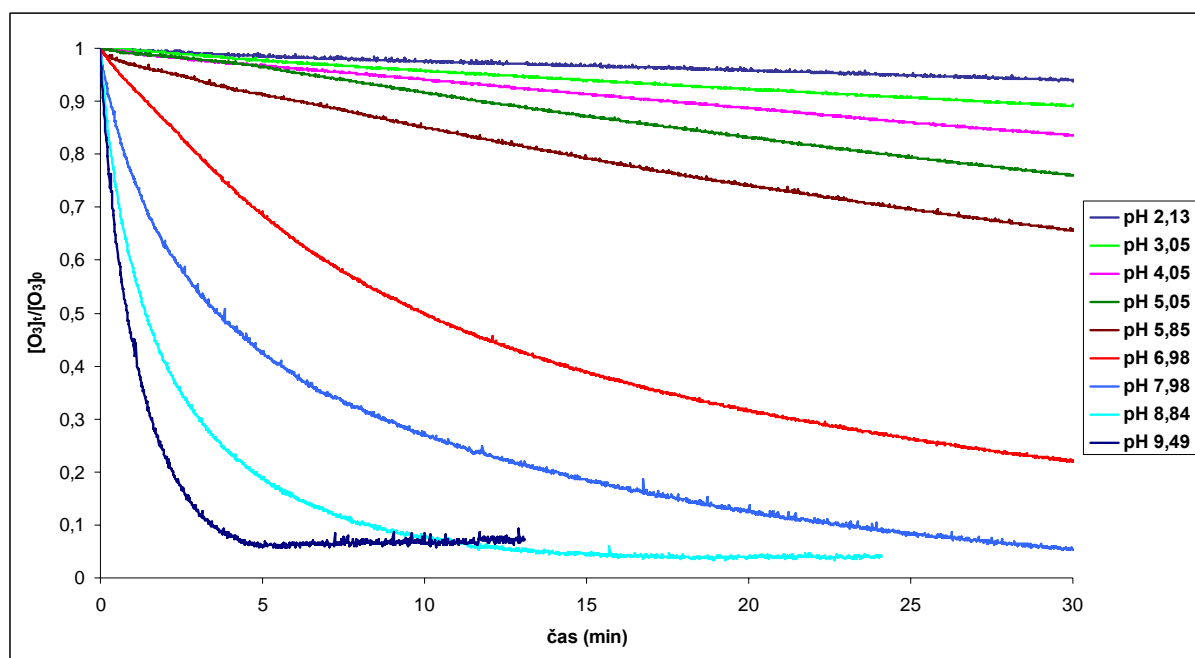
### 4.3 Vliv pH na kinetiku samovolného rozpadu ozonu

Pro studium vlivu pH na kinetiku samovolného rozpadu ozonu ve vodě, byla provedena následující série měření:

- ozonizace redestilované vody ozonizovaným vzduchem
- ozonizace redestilované vody ozonizovaným kyslíkem
- ozonizace vodovodní vody ozonizovaným kyslíkem

Délka ozonizace při těchto experimentech byla 5 min za konstantního průtoku ozonizovaného plynu  $1,75 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Rozsah pH pokrýval kyselou i alkalickou oblast (pH 2 až 9,5). Kinetika samovolného rozpadu ve vodě byla sledována přímou fotometrií v UV oblasti při 260 nm. Všechna měření vlivu pH na kinetiku rozpadu ozonu ve vodě probíhala při  $20^\circ\text{C}$ .

Na základě experimentálních dat byly vypočteny hlavní kinetické charakteristiky samovolného rozpadu ozonu ve vodě. Na Obr. 31 jsou znázorněny typické průběhy změny koncentrace ozonu v čase při různém pH.



Obr. 31: Samovolný rozpad ozonu v redestilované vodě

Z měření vyplývá, že má pH výrazný vliv na kinetiku samovolného rozpadu ozonu rozpuštěného ve vodě. Rychlost rozpadu ozonu stoupá s rostoucí hodnotou pH. V alkalické oblasti pH je tento vliv ještě výraznější. To je způsobeno katalytickým působením hydroxylových iontů na rozpad ozonu. Lze si povšimnout, že při vysokých hodnotách pH (Obr. 31, pH 9,49) se na kinetické dráze objevuje minimum a poté absorpance nepatrně roste. To je způsobeno příspěvkem další absorbující sloučeniny vznikající během samovolného rozpadu ozonu. Tento jev sledoval i Fábián [7], který ho připisuje kombinaci rozpadu ozonu a tvorbě  $\text{O}_2^{\cdot-}$  radikálu, který podle autora také absorbuje při dané vlnové délce. Při takto vysokém pH vzniká  $\text{O}_2^{\cdot-}$  v dostatečném nadbytku, aby se příspěvek jeho absorpance projevil na kinetické dráze rozpadu ozonu. U nižších hodnot pH již nebyl tento jev pozorován.

### 4.3.1 Ozonizace redestilované vody ozonizovaným vzduchem

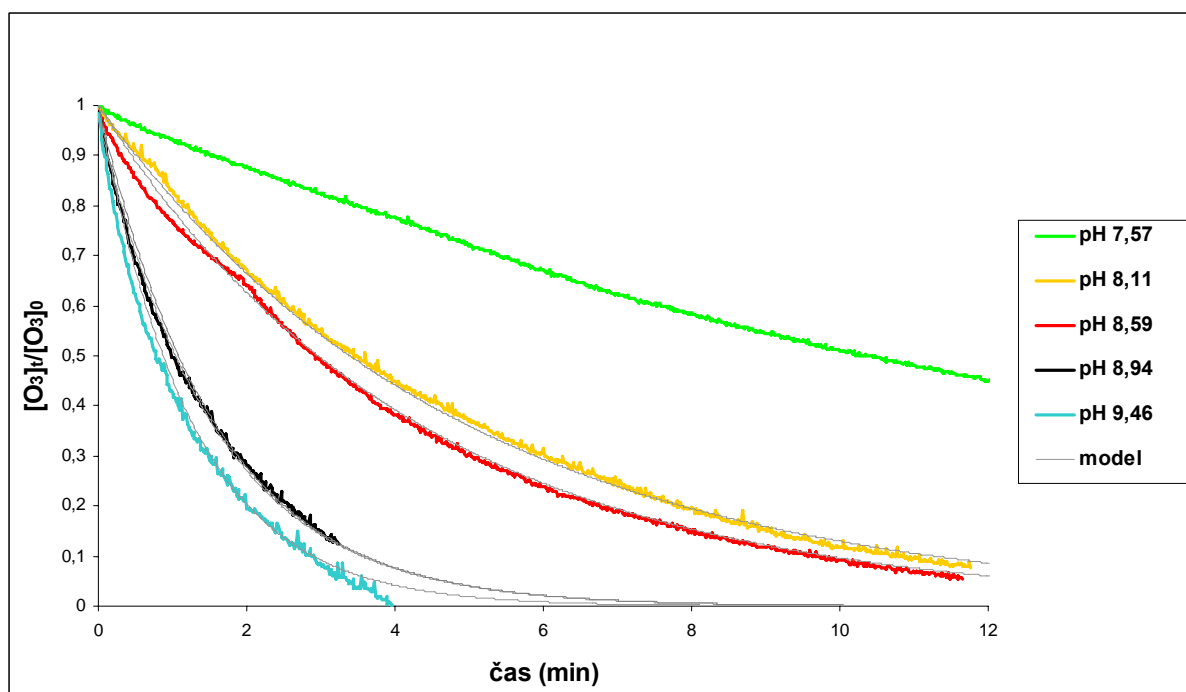
Při vyhodnocování dat získaných pro ozonizaci redestilované vody, kde byl pro výrobu ozonu použit vzduch, jsou výsledky vyhodnoceny zvlášť pro alkalické i kyselé pH. V těchto oblastech pH se totiž kinetika samovolného rozpadu ozonu značně liší, jak je vidět na Obr. 31.

#### 4.3.1.1 Alkalická oblast pH

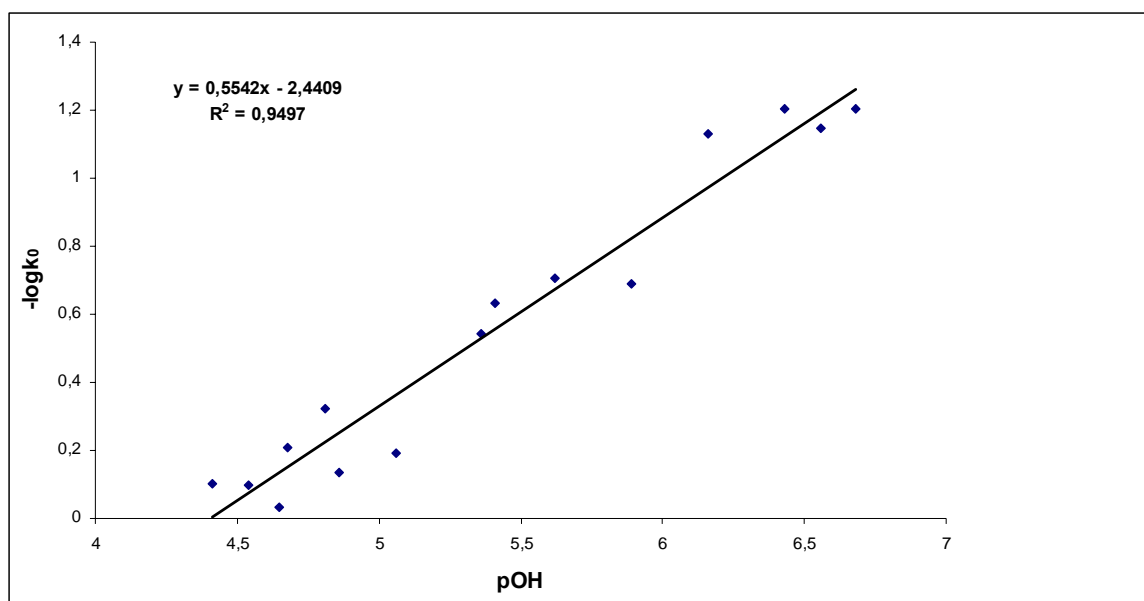
V této oblasti pH byly data rozpadu ozonu vyhodnocována na základě kinetiky reakce prvního řádu. Následně byly podle Stumma [44] vypočteny parametry rovnice závislosti koncentrace zbytkového ozonu na koncentraci hydroxylových iontů:

$$\ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = k_0 \cdot t = k' [HO^-]^\alpha \cdot t \quad (102)$$

kde  $k_0$  je rychlostní konstanta,  $[HO^-]$  koncentrace hydroxylových iontů a  $\alpha$  je řád reakce. Na Obr. 32 je vidět změna koncentrace ozonu v závislosti na čase pro různé hodnoty pH v alkalické oblasti.



Obr. 32: Závislost  $[O_3]/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným vzduchem



Obr. 33: Závislost  $-\log k_0$  na  $pOH$  redestilované vody pro ozonizovaný vzduch

Naměřená data byla proložena modelem pro kinetiku reakce prvního řádu a metodou sumy nejmenších čtverců byla vypočítána rychlostní konstanta  $k_0$  (Tab. 12, experiment). Z rovnice přímky lineární regrese pro závislost  $-\log k_0$  na  $pOH$  redestilované vody byly získány konstanty rovnice 102 ( $k'$  a  $\alpha$ ).  $k' = 276,011 \text{ min}^{-1}$ ;  $\alpha = 0,55$ . Z hodnot  $k'$  a  $\alpha$  byla zpětně vypočítána hodnota  $k_0$  (Tab. 12, Stumm – hodnoty  $k_0$  vypočítané ze získaných hodnot  $k'$  a  $\alpha$ ), úpravou rovnice 102, ze vztahu 103 a porovnání s experimentálními daty.

$$k_0 = k' [\text{HO}^-]^\alpha \quad (103)$$

Tab. 12: Hodnoty rychlostních konstant v alkalické oblasti pro ozonizovaný vzduch

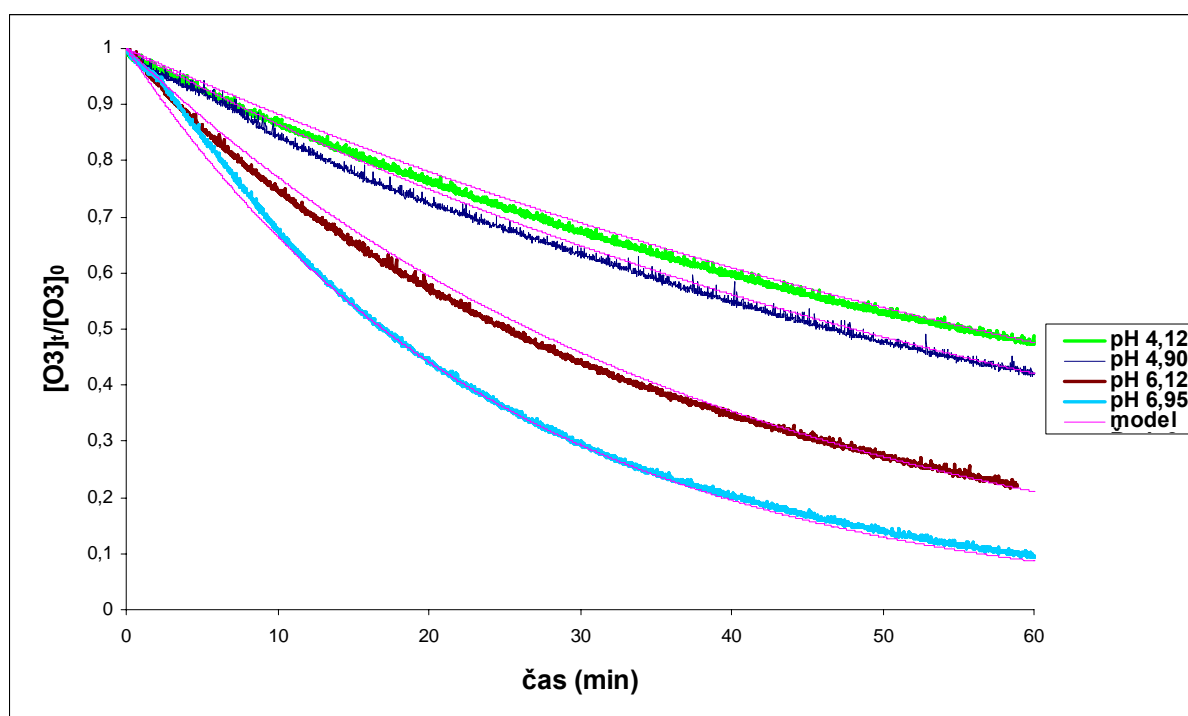
pH	pOH	$[\text{HO}^-] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$k_0 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	
			experiment	Stumm
7,32	6,68	$2,089 \cdot 10^{-7}$	$6,237 \cdot 10^{-2}$	$5,479 \cdot 10^{-2}$
7,44	6,56	$2,754 \cdot 10^{-7}$	$7,162 \cdot 10^{-2}$	$6,386 \cdot 10^{-2}$
7,57	6,43	$3,715 \cdot 10^{-7}$	$6,250 \cdot 10^{-2}$	$7,538 \cdot 10^{-2}$
7,84	6,16	$6,918 \cdot 10^{-7}$	$7,390 \cdot 10^{-2}$	$1,064 \cdot 10^{-1}$
8,11	5,89	$1,288 \cdot 10^{-6}$	$2,044 \cdot 10^{-1}$	$1,502 \cdot 10^{-1}$
8,38	5,62	$2,399 \cdot 10^{-6}$	$1,967 \cdot 10^{-1}$	$2,119 \cdot 10^{-1}$
8,59	5,41	$3,890 \cdot 10^{-6}$	$2,340 \cdot 10^{-1}$	$2,771 \cdot 10^{-1}$
8,64	5,36	$4,365 \cdot 10^{-6}$	$2,876 \cdot 10^{-1}$	$2,953 \cdot 10^{-1}$
8,94	5,06	$8,710 \cdot 10^{-6}$	$6,412 \cdot 10^{-1}$	$4,331 \cdot 10^{-1}$
9,14	4,86	$1,380 \cdot 10^{-5}$	$7,332 \cdot 10^{-1}$	$5,590 \cdot 10^{-1}$
9,19	4,81	$1,549 \cdot 10^{-5}$	$4,772 \cdot 10^{-1}$	$5,958 \cdot 10^{-1}$
9,32	4,68	$2,089 \cdot 10^{-5}$	$6,192 \cdot 10^{-1}$	$7,033 \cdot 10^{-1}$
9,35	4,65	$2,239 \cdot 10^{-5}$	$9,247 \cdot 10^{-1}$	$7,308 \cdot 10^{-1}$
9,46	4,54	$2,884 \cdot 10^{-5}$	$7,951 \cdot 10^{-1}$	$8,409 \cdot 10^{-1}$
9,59	4,41	$3,890 \cdot 10^{-5}$	$7,928 \cdot 10^{-1}$	$9,926 \cdot 10^{-1}$

Z výsledků vyplývá, že kinetika samovolného rozpadu ozonu v alkalickém prostředí, při použití vzduchu k výrobě ozonu, může být popsána kinetikou prvního řádu. Závislost zbytkové koncentrace ozonu na koncentraci hydroxylových iontů (ve zkoumaném rozsahu pH 7,32 až 9,59) může být vyjádřena rovnicí:

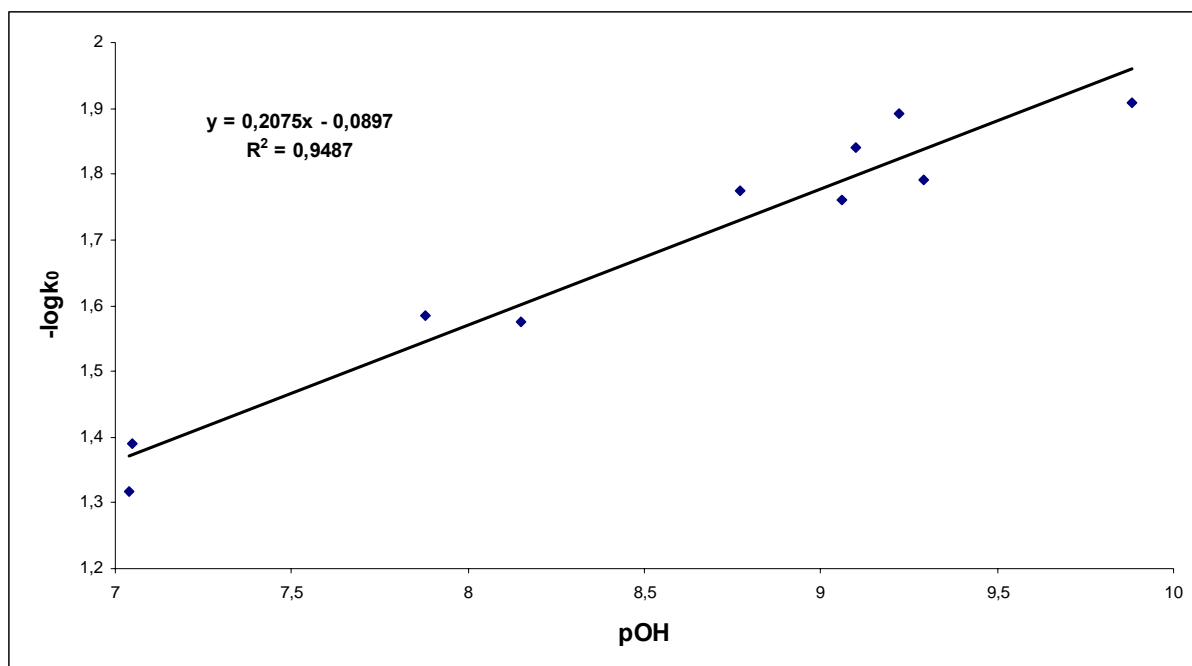
$$\ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = 276,011 \cdot [HO^-]^{0,55} \cdot t$$

#### 4.3.1.2 Kyselá oblast pH

I v kyselé oblasti pH bylo možno vyhodnotit samovolný rozpad ozonu v redestilované vodě kinetikou prvního řádu.



Obr. 34: Závislost  $[O_3]/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným vzduchem



Obr. 35: Závislost  $-\log k_0$  na  $pOH$  redestilované vody pro ozonizovaný vzduch

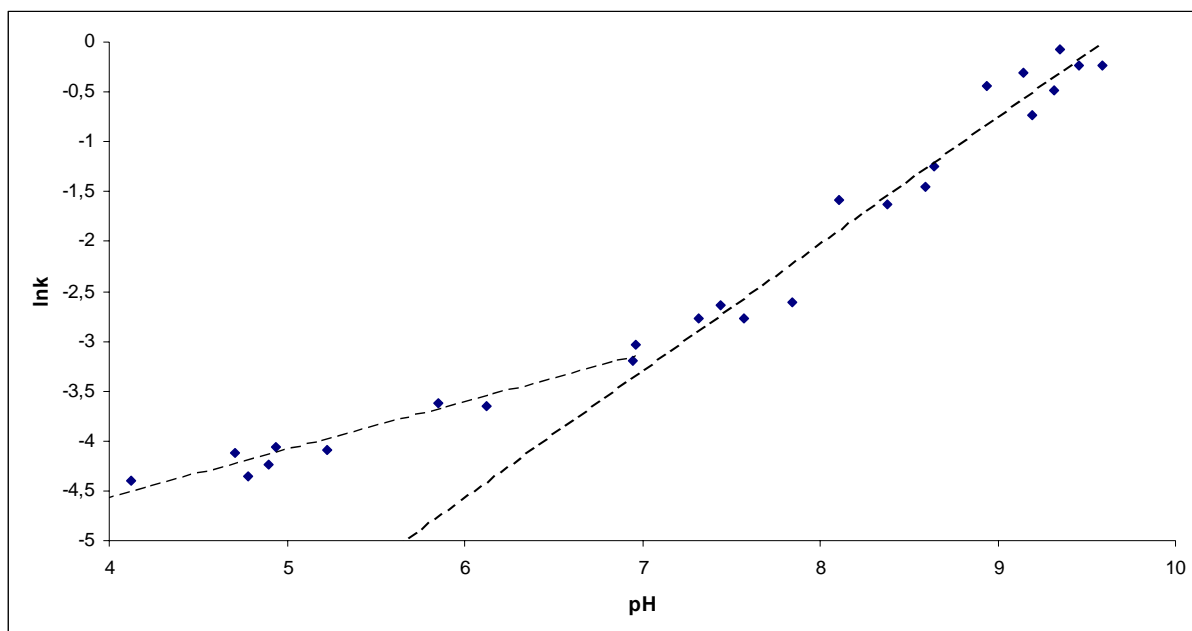
Opět byly vypočteny konstanty rovnice 102:  $k' = 1,229 \text{ min}^{-1}$ ;  $\alpha = 0,21$ . V porovnání se stejnými hodnotami pro alkalické pH se zde liší nejenom rychlostní konstanta  $k'$ , ale i samotný řád reakce vzhledem ke koncentraci hydroxylových iontů.

Tab. 13: Hodnoty rychlostních konstant v kyselé oblasti pro ozonizovaný vzduch

pH	pOH	$[HO^-] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	
			experiment	Stumm
4,12	9,88	$1,318 \cdot 10^{-10}$	$1,238 \cdot 10^{-2}$	$1,094 \cdot 10^{-2}$
4,71	9,29	$5,129 \cdot 10^{-10}$	$1,618 \cdot 10^{-2}$	$1,451 \cdot 10^{-2}$
4,78	9,22	$6,026 \cdot 10^{-10}$	$1,282 \cdot 10^{-2}$	$1,500 \cdot 10^{-2}$
4,9	9,1	$7,943 \cdot 10^{-10}$	$1,442 \cdot 10^{-2}$	$1,589 \cdot 10^{-2}$
4,94	9,06	$8,710 \cdot 10^{-10}$	$1,732 \cdot 10^{-2}$	$1,619 \cdot 10^{-2}$
5,23	8,77	$1,698 \cdot 10^{-9}$	$1,676 \cdot 10^{-2}$	$1,860 \cdot 10^{-2}$
5,85	8,15	$7,079 \cdot 10^{-9}$	$2,659 \cdot 10^{-2}$	$2,501 \cdot 10^{-2}$
6,12	7,88	$1,318 \cdot 10^{-8}$	$2,598 \cdot 10^{-2}$	$2,846 \cdot 10^{-2}$
6,95	7,05	$8,913 \cdot 10^{-8}$	$4,084 \cdot 10^{-2}$	$4,231 \cdot 10^{-2}$
6,96	7,04	$9,120 \cdot 10^{-8}$	$4,812 \cdot 10^{-2}$	$4,252 \cdot 10^{-2}$

Závislost zbytkové koncentrace ozonu na koncentraci hydroxylových iontů (ve zkoumaném rozsahu pH 4,12 až 6,96) může být vyjádřena rovnicí:

$$\ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = 1,229 \cdot [HO^-]^{0,21} \cdot t$$

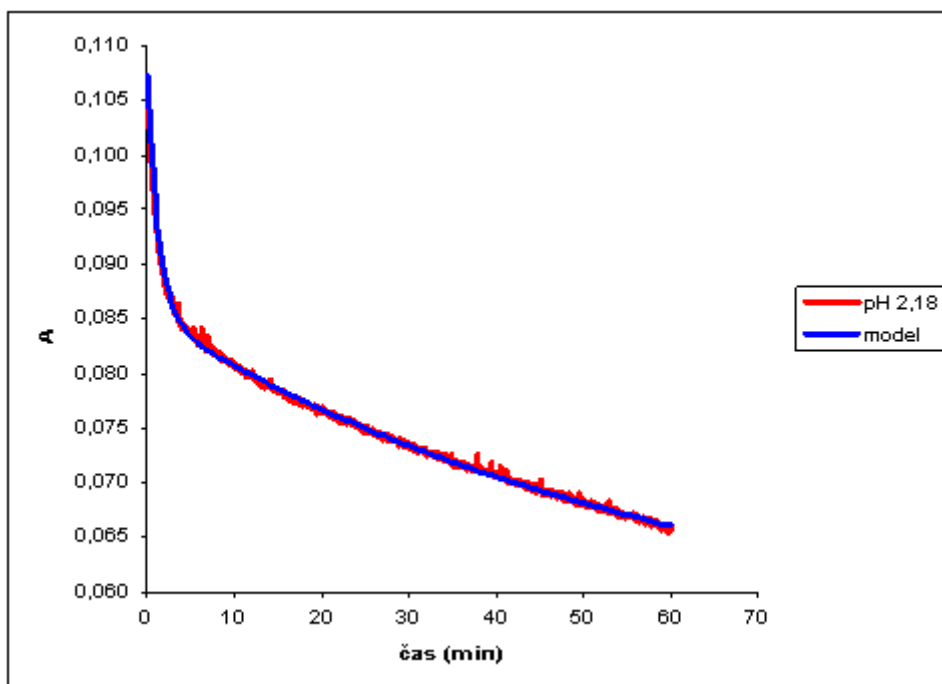


Obr. 36: Závislost rychlostní konstanty na pH pro ozonizovaný vzduch

Na Obr. 36 lze pozorovat rozdíl v závislostech rychlostní konstanty na pH mezi kyselou a alkalickou oblastí. Je vidět, že při  $\text{pH} \sim 7$  dochází ke zlomu na křivce. Rychlost rozpadu v kyselé oblasti pH je vyšší, než by se očekávalo z výsledků získaných pro alkalickou oblast. Tudíž iniciace rozpadu ozonem reakcí s  $\text{HO}^-$  nebude zřejmě jediný možný mechanismus. Této problematice se věnoval i Sehested [43, 47], který při pH 0-4 udává další možný mechanismus iniciace rozpadu ozonu ovlivňující kinetiku samovolného rozpadu ozonu. Je jím termální disociace ozonu na atomární kyslík, který reaguje s vodou za tvorby  $\text{HO}^\bullet$ , jež dále reaguje s ozonem a urychluje jeho rozpad. Další možností je prý také rekombinace atomárního a molekulárního kyslíku za vzniku excitované molekuly  $\text{O}_3^*$ , která reaguje s vodou za tvorby  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{O}_2$ , kde peroxid vodíku iniciuje rozpad ozonu. Při tomto pokusu nebylo k dispozici potřebné vybavení pro potvrzení této hypotézy.



Při pH nižším než 4 byl sledován dvou rychlostní průběh rozpadu ozonu při 260 nm (Obr. 37).



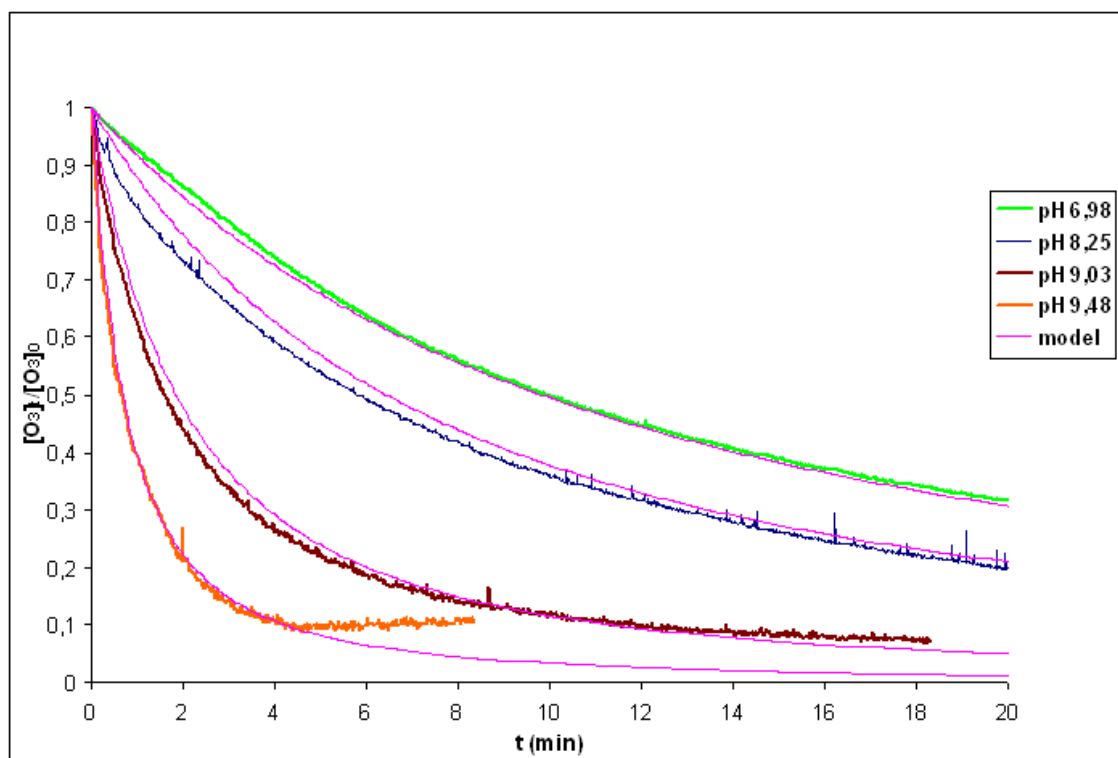
Obr. 37: Samovolný rozpad ozonu při nízkém pH

Zprvu je sledován rychlý rozpad ozonu s rychlostní konstantou  $k_1 = 0,7797 \text{ min}^{-1}$  a poté následuje pomalejší fáze  $k_2 = 0,0166 \text{ min}^{-1}$ . Při vyšším pH nebyl takovýto průběh pozorován. Je možné, že se při vyšším pH tento jev také vyskytuje, ale proběhne příliš rychle na to, aby byl v experimentech pozorován. Hodnoty rychlostních konstant byly získány numerickou optimalizací modelu dvou paralelních reakcí probíhajících kinetikou prvního řádu.

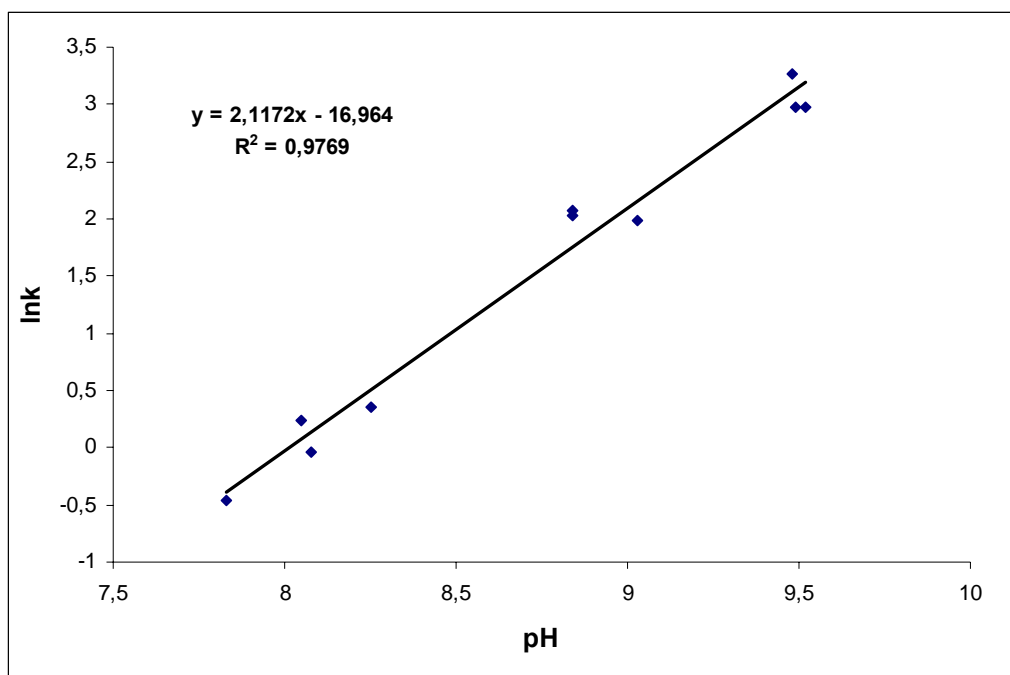
## 4.3.2 Ozonizace redestilované vody ozonizovaným kyslíkem

### 4.3.2.1 Alkalická oblast

V této oblasti probíhalo vyhodnocení podle kinetiky reakce řádu 1,66. Na Obr. 38 je znázorněna závislost  $[O_3]_t/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným kyslíkem. Rozsah měřeného pH byl 7,83 až 9,52.



Obr. 38: Závislost  $[O_3]_t/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným kyslíkem



Obr. 39: Závislost rychlostní konstanty na pH pro ozonizovaný kyslík

Tab. 14: Hodnoty rychlostních konstant pro redestilovanou vodu v alkalické oblasti pro ozonizovaný kyslík

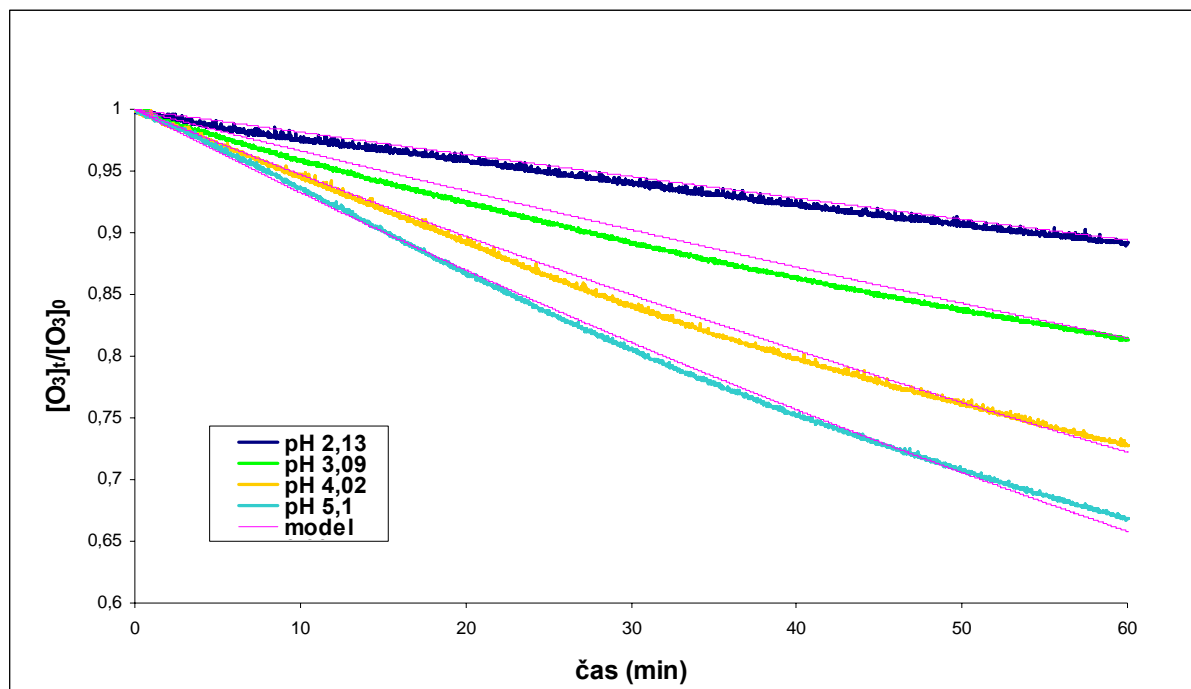
pH	k (mol <sup>-0,66</sup> .l <sup>0,66</sup> .s <sup>-1</sup> )
7,83	0,634
8,05	1,273
8,08	0,958
8,25	1,423
8,84	7,997
8,84	7,658
9,03	7,302
9,49	19,721
9,52	19,464

V alkalické oblasti pH již neprobíhal samovolný rozpad ozonu podle kinetiky reakce prvního řádu. Pro vhodný model bylo nutné využít kinetiku vyššího řádu. Tudíž rozpad ozonu při použití kyslíku k jeho výrobě vykazuje odlišné charakteristiky v alkalické oblasti pH oproti kyselé oblasti. I když optimum řádu reakce bylo 1,66 bylo možné průběh modelovat i kinetikou prvního řádu s dostatečnou přesností. Z výsledných hodnot byly poté vypočteny parametry rovnice 102 ( $k'$  a  $\alpha$ ).  $k' = 83,84 \text{ min}^{-1}$ ;  $\alpha = 0,46$ . Závislost zbytkové koncentrace ozonu na koncentraci hydroxylových iontů (ve zkoumaném rozsahu pH 7,83 až 9,52) může být vyjádřena rovnicí:

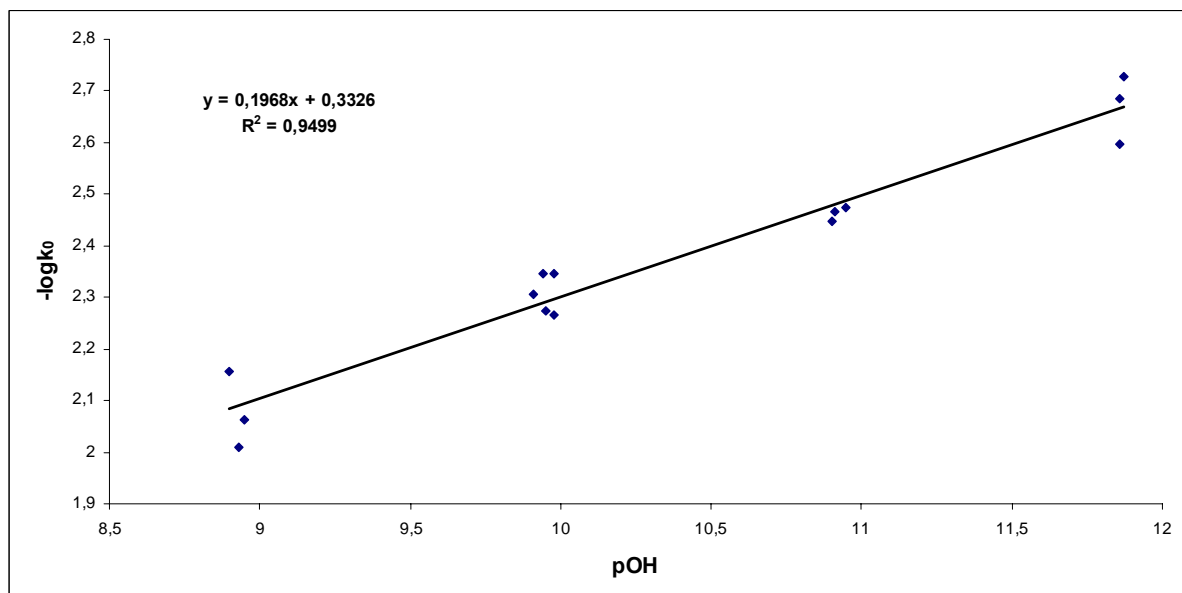
$$\ln \frac{[\text{O}_3]_0}{[\text{O}_3]_t} = 83,84 \cdot [\text{HO}^-]^{0,46} \cdot t$$

#### 4.3.2.2 Kyselá oblast

V této oblasti probíhalo vyhodnocení dat dříve uvedeným způsobem podle kinetiky reakce prvního řádu. Na Obr. 40 je znázorněna závislost  $[O_3]_t/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným kyslíkem. Křivky jsou proloženy modelem kinetiky prvního řádu.



Obr. 40: Závislost  $[O_3]_t/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným kyslíkem



Obr. 41: Závislost  $-\log k_0$  na  $pOH$  redestilované vody pro ozonizovaný kyslík

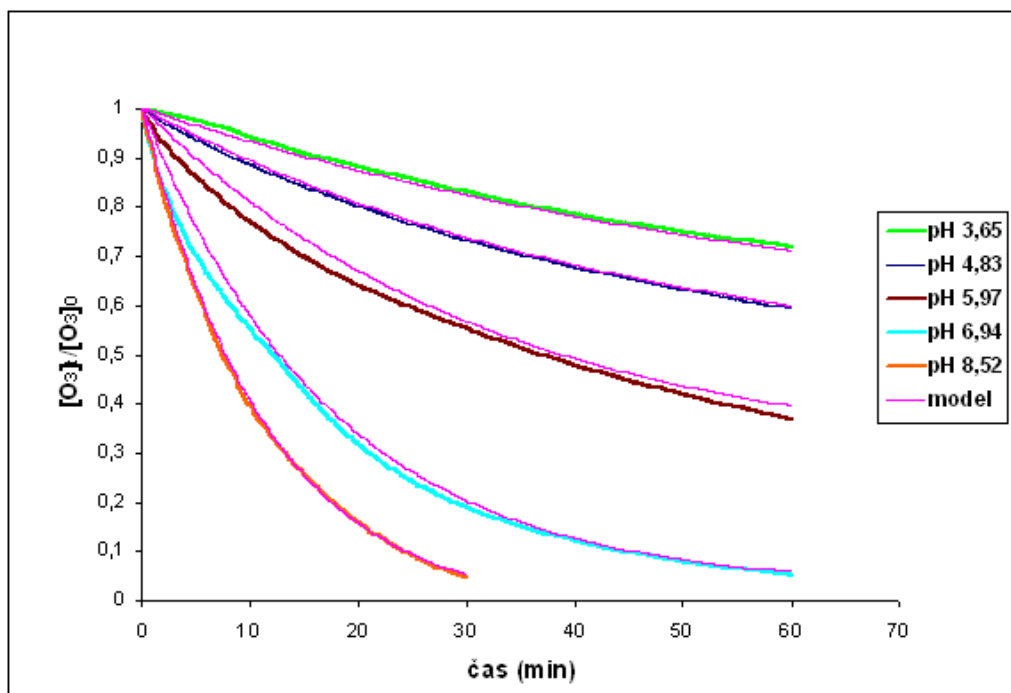
Opět byly z rovnice regresní přímky určeny parametry rovnice 102 ( $k'$  a  $\alpha$ ).  $k' = 0,46 \text{ min}^{-1}$ ;  $\alpha = 0,2$ . V porovnání s kyselou oblastí při výrobě ozonu ze vzduchu je řád reakce vzhledem k hydroxylovým iontům téměř shodný ( $\alpha_{\text{vzduch}} = 0,21$  a  $\alpha_{\text{kyslík}} = 0,2$ ) a změny nastávají pouze v hodnotě rychlostní konstanty. Tudíž lze pro vliv plnicího plynu ozonizátoru konstatovat, že při výrobě ozonu ze vzduchu probíhá samovolný rozpad ozonu v kyselé oblasti pH rychleji než je tomu u kyslíku a to zhruba 2krát.

Tab. 15: Hodnoty rychlostních konstant pro redestilovanou vodu v kyselé oblasti pro ozonizovaný kyslík

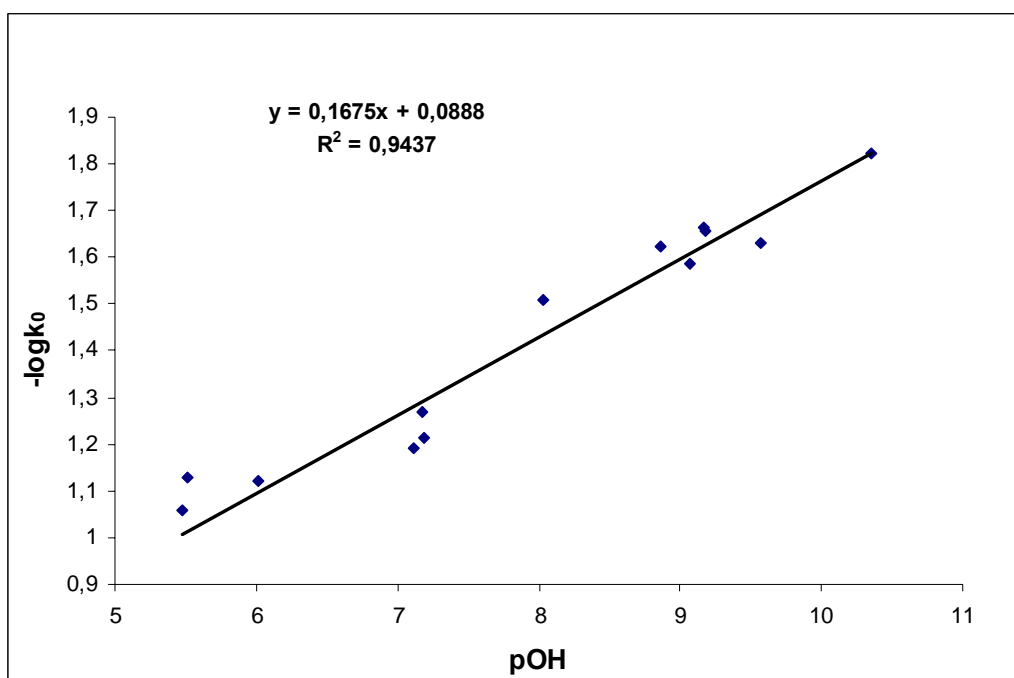
pH	pOH	[HO <sup>-</sup> ] (mol.l <sup>-1</sup> )	k <sub>0</sub> (min <sup>-1</sup> )	
			experiment	Stumm
2,13	11,87	1,349.10 <sup>-12</sup>	1,866.10 <sup>-3</sup>	2,146.10 <sup>-3</sup>
2,14	11,86	1,380.10 <sup>-12</sup>	2,533.10 <sup>-3</sup>	2,156.10 <sup>-3</sup>
2,14	11,86	1,380.10 <sup>-12</sup>	2,063.10 <sup>-3</sup>	2,156.10 <sup>-3</sup>
3,05	10,95	1,122.10 <sup>-11</sup>	3,358.10 <sup>-3</sup>	3,256.10 <sup>-3</sup>
3,09	10,91	1,230.10 <sup>-11</sup>	3,419.10 <sup>-3</sup>	3,316.10 <sup>-3</sup>
3,10	10,90	1,259.10 <sup>-11</sup>	3,558.10 <sup>-3</sup>	3,331.10 <sup>-3</sup>
4,02	9,98	1,047.10 <sup>-10</sup>	4,514.10 <sup>-3</sup>	5,054.10 <sup>-3</sup>
4,02	9,98	1,047.10 <sup>-10</sup>	5,424.10 <sup>-3</sup>	5,054.10 <sup>-3</sup>
4,05	9,95	1,122.10 <sup>-10</sup>	5,322.10 <sup>-3</sup>	5,123.10 <sup>-3</sup>
4,06	9,94	1,148.10 <sup>-10</sup>	4,521.10 <sup>-3</sup>	5,146.10 <sup>-3</sup>
4,09	9,91	1,230.10 <sup>-10</sup>	4,931.10 <sup>-3</sup>	5,216.10 <sup>-3</sup>
5,05	8,95	1,122.10 <sup>-9</sup>	8,638.10 <sup>-3</sup>	8,059.10 <sup>-3</sup>
5,07	8,93	1,175.10 <sup>-9</sup>	9,768.10 <sup>-3</sup>	8,132.10 <sup>-3</sup>
5,10	8,90	1,259.10 <sup>-9</sup>	6,972.10 <sup>-3</sup>	8,244.10 <sup>-3</sup>

### 4.3.3 Ozonizace vodovodní vody ozonizovaným kyslíkem

V této oblasti probíhalo vyhodnocení dat dříve uvedeným způsobem podle kinetiky reakce prvního řádu. Na Obr. 42 je znázorněna závislost  $[O_3]_t/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci vodovodní vody ozonizovaným kyslíkem. Křivky jsou proloženy modelem kinetiky prvního řádu.



Obr. 42: Závislost  $[O_3]_t/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci vodovodní vody ozonizovaným kyslíkem



Obr. 43: Závislost  $-\log k_0$  na  $pOH$  vodovodní vody

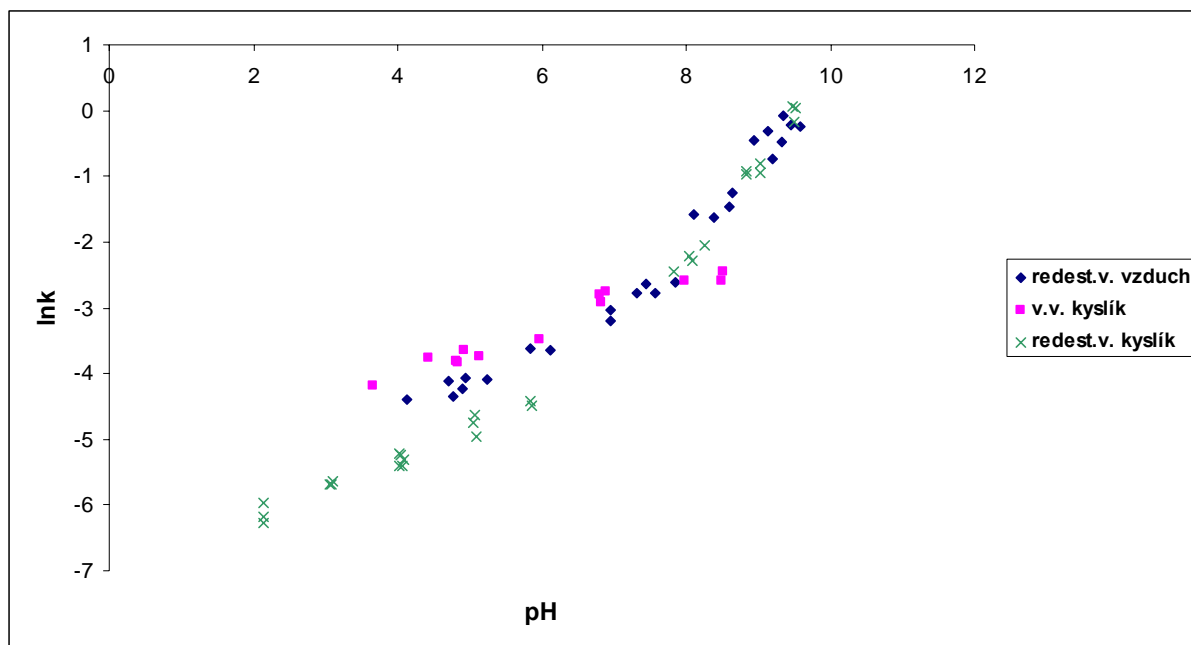
Parametry rovnice 102 jsou:  $k' = 0,82 \text{ min}^{-1}$ ;  $\alpha = 0,17$  v celém studovaném rozsahu pH (3,55 až 8,52). Oproti rozpadu ozonu v redestilované vodě zůstává závislost rychlostní konstanty na pH konstantní v celém rozsahu pH. To je zřejmě způsobeno složením vodovodní vody, která obsahuje radikálové scavengery. Ty pohlcují  $\text{HO}^\bullet$  radikály, které dále nereagují s ozonem a tím zpomalují a stabilizují rychlost rozpadu ozonu v alkalické oblasti pH. V kyselé oblasti pH probíhá rozpad ozonu rychleji než v destilované vodě za stejných podmínek, což je způsobeno reakcí ozonu s látkami rozpuštěnými ve vodovodní vodě. Avšak v alkalickém pH je ten to rozpad pomalejší. Na to mají opět s největší pravděpodobností vliv radikálové scavengery, jejichž distribuce je závislá na pH. S rostoucím pH roste i jejich zastoupení a to zejména  $\text{CO}_3^{2-}$ , který má vyšší efekt na pohlcování  $\text{HO}^\bullet$  radikálů.

Tab. 16: Hodnoty rychlostních konstant vodovodní vodu

pH	pOH	$[\text{HO}^\bullet] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$k_0 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	
			experiment	Stumm
3,65	10,35	$4,467 \cdot 10^{-11}$	$1,509 \cdot 10^{-2}$	$1,507 \cdot 10^{-2}$
4,43	9,57	$2,692 \cdot 10^{-10}$	$2,348 \cdot 10^{-2}$	$2,036 \cdot 10^{-2}$
4,82	9,18	$6,607 \cdot 10^{-10}$	$2,200 \cdot 10^{-2}$	$2,366 \cdot 10^{-2}$
4,83	9,17	$6,761 \cdot 10^{-10}$	$2,165 \cdot 10^{-2}$	$2,375 \cdot 10^{-2}$
4,93	9,07	$8,511 \cdot 10^{-10}$	$2,591 \cdot 10^{-2}$	$2,468 \cdot 10^{-2}$
5,14	8,86	$1,380 \cdot 10^{-9}$	$2,383 \cdot 10^{-2}$	$2,677 \cdot 10^{-2}$
5,97	8,03	$9,333 \cdot 10^{-9}$	$3,095 \cdot 10^{-2}$	$3,686 \cdot 10^{-2}$
6,81	7,19	$6,457 \cdot 10^{-8}$	$6,114 \cdot 10^{-2}$	$5,096 \cdot 10^{-2}$
6,82	7,18	$6,607 \cdot 10^{-8}$	$5,375 \cdot 10^{-2}$	$5,116 \cdot 10^{-2}$
6,89	7,11	$7,762 \cdot 10^{-9}$	$6,415 \cdot 10^{-2}$	$5,256 \cdot 10^{-2}$
7,98	6,02	$9,550 \cdot 10^{-7}$	$7,576 \cdot 10^{-2}$	$8,001 \cdot 10^{-2}$
8,49	5,51	$3,090 \cdot 10^{-6}$	$7,432 \cdot 10^{-2}$	$9,740 \cdot 10^{-2}$
8,52	5,48	$3,311 \cdot 10^{-6}$	$1,301 \cdot 10^{-1}$	$9,853 \cdot 10^{-2}$
8,52	5,48	$3,311 \cdot 10^{-6}$	$8,731 \cdot 10^{-2}$	$9,853 \cdot 10^{-2}$

#### 4.3.4 Souhrn vlivu pH na rozpad samovolného rozpadu ozonu ve vodě

Na Obr. 44 je znázorněna závislost rychlostních konstant pro různé vody na hodnotě pH. Hodnoty rychlostních konstant byly získány použitím modelu kinetiky reakce prvního řádu. Je zde i porovnání pro vliv plnicího plynu generátoru ozonu.



Obr. 44: Závislost rychlostních konstant rozpadu ozonu v destilované a vodovodní vodě na pH

Jde vidět že v kyselé oblasti pH je rozpad ozonu v redestilované vodě pomalejší pro ozon připravený z kyslíku, než u ozonu připraveného ze vzduchu. V alkalické oblasti již tento rozdíl není pozorován. U obou těchto průběhů nastává při  $\text{pH} \sim 7$  ke zlomu a směrem k vyšším hodnotám pH stoupají hodnoty rychlostních konstant strměji. Tento jev je způsoben vyšším zastoupením  $\text{HO}^-$  iontů, které katalyzují rozpad ozonu. U vodovodní vody, kde byl ozon připraven z kyslíku, je rychlost rozpadu ozonu v kyselé oblasti pH rychlejší než u obou předešlých případů. Avšak nedochází zde k žádnému zlomu v neutrální oblasti pH a průběh je lineární v celém měřeném rozsahu pH. Jak již bylo řečeno výše, rychlejší rozpad v kyselé oblasti pH je způsoben množstvím rozpuštěných látek ve vodovodní vodě, se kterými může ozon reagovat, čím se rozpad ozonu zrychlí. V alkalické oblasti pH již zřejmě převažuje vliv radikálových scavengerů ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), jejichž zastoupení je závislé na hodnotě pH.

Podle Stumma byl vypočten řád reakce  $\alpha$  vzhledem ke koncentraci hydroxylových iontů a konstanta  $k'$ .

Tab. 17: Srovnání kinetických parametrů podle Stumma

	redestilovaná voda				vodovodní voda
	ozonizovaný vzduch		ozonizovaný kyslík		ozonizovaný kyslík
	kyselé pH	alkalické pH	kyselé pH	alkalické pH	celá oblast pH
$k' (\text{min}^{-1})$	1,229	276,011	0,46	83,84	0,82
$\alpha$	0,21	0,55	0,2	0,46	0,17

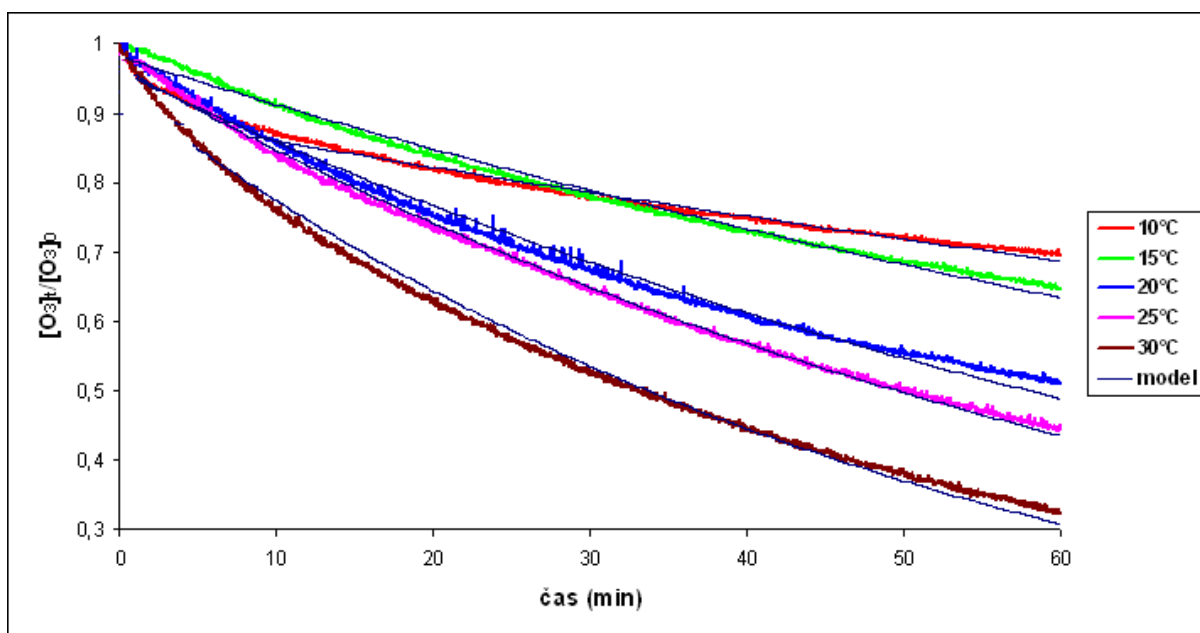


#### 4.4 Vliv teploty na kinetiku samovolného rozpadu ozonu

Vliv teploty na kinetiku samovolného rozpadu ozonu byl studován v redestilované vodě při stálém pH v teplotním rozsahu 10 až 30°C. Pro výrobu ozonu byl použit vzduch i kyslík. Z výsledků podle očekávání vyplývá, že rychlost samovolného rozpadu ozonu je závislá na teplotě a v obou případech se stoupající teplotou stoupá i rychlost rozpadu ozonu v redestilované vodě.

##### 4.4.1 Ozonizace redestilované vody ozonizovaným vzduchem

V tomto měření nebyly používány tlumivé roztoky, aby se předešlo jejich interakci s ozonem a produkty jeho rozpadu. redestilovaná voda byla 5 min probublávána ozonem vyrobeným ze vzduchu, přičemž hodnota pH klesla na hodnotu  $3,74 \pm 0,2$ .



Obr. 45: Závislost  $[O_3]/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným vzduchem

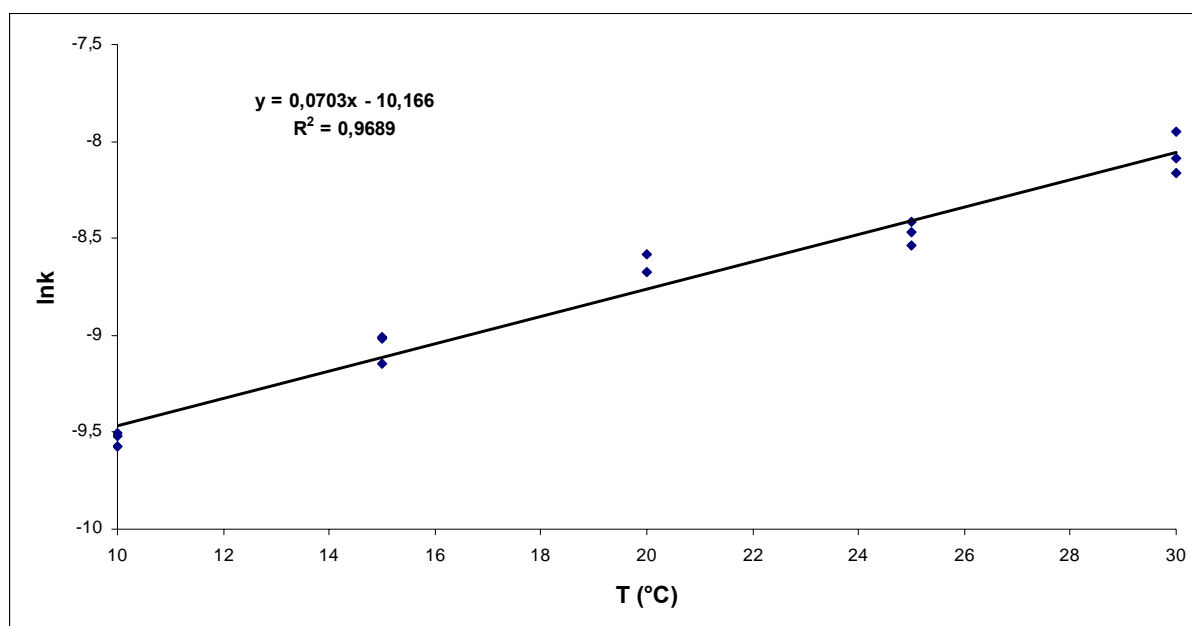
Pro teplotní rozsah 10 až 30°C byla vypočtena aktivační energie  $E_a = 50,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a předexponenciální faktor  $A = 8,538.10^6 \text{ min}^{-1}$ . Po dosazení nabývá Arrheniova rovnice, pro samovolný rozpad ozonu v redestilované vodě v daném teplotním rozsahu, tvaru:

$$k = 8,538.10^6 . e^{\frac{50243,5}{R.T}}$$

Z Arrheniovy rovnice byly vypočítány rychlostní konstanty  $k$  (Tab. 18) a porovnány s naměřenými hodnotami.

Tab. 18: Hodnoty rychlostních konstant pro teploty v rozsahu 10 až 30°C pro ozonizovaný vzduch

t (°C)	T (K)	k (min <sup>-1</sup> )	
		experiment	Arrhenius
10	283,16	4,479.10 <sup>-3</sup>	4,604.10 <sup>-3</sup>
	283,16	4,172E.10 <sup>-3</sup>	
	283,16	4,404.10 <sup>-3</sup>	
15	288,16	7,316.10 <sup>-3</sup>	6,667.10 <sup>-3</sup>
	288,16	6,418.10 <sup>-3</sup>	
	288,16	7,283.10 <sup>-3</sup>	
20	293,16	1,126.10 <sup>-2</sup>	9,533.10 <sup>-3</sup>
	293,16	1,025.10 <sup>-2</sup>	
25	298,16	1,331.10 <sup>-2</sup>	1,347.10 <sup>-2</sup>
	298,16	1,178.10 <sup>-2</sup>	
	298,16	1,259.10 <sup>-2</sup>	
30	303,16	2,111.10 <sup>-2</sup>	1,882.10 <sup>-2</sup>
	303,16	1,844.10 <sup>-2</sup>	
	303,16	1,715.10 <sup>-2</sup>	

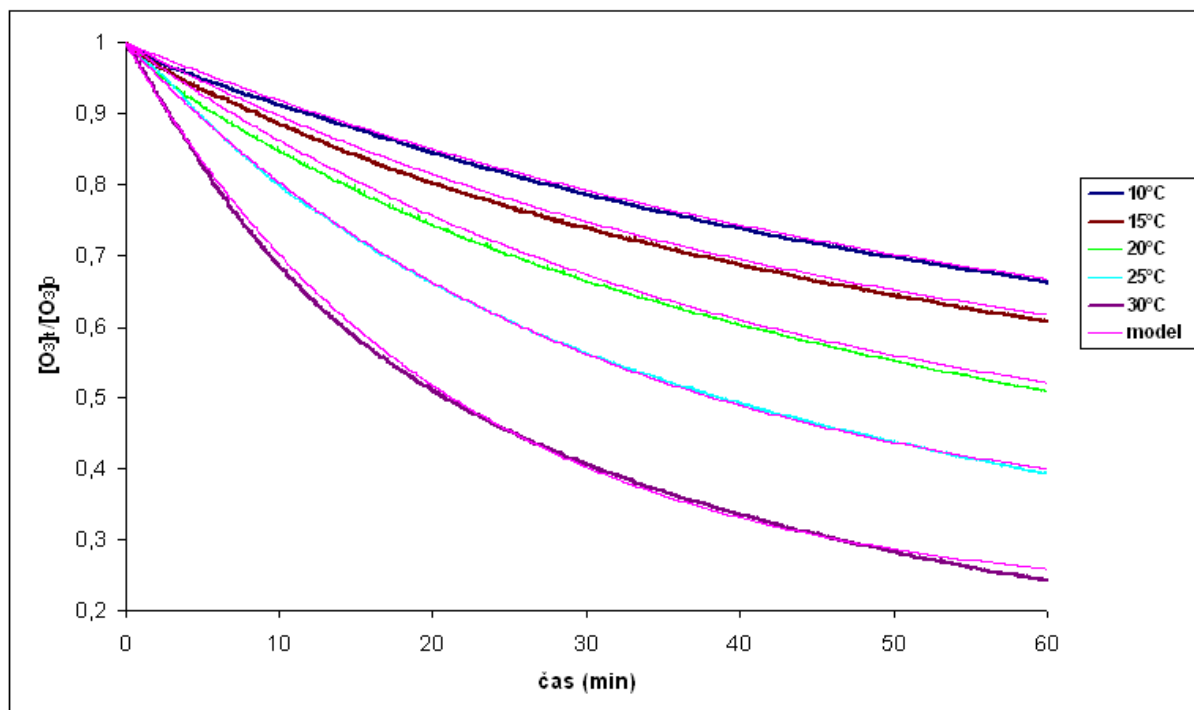


Obr. 46: Teplotní závislost rychlostní konstanty reakce samovolného rozpadu ozonu v redestilované vodě pro ozonizovaný vzduch

Ze získaných hodnot je vidět, že hodnota rychlostní konstanty reakce samovolného rozpadu ozonu v redestilované vodě roste se stoupající teplotou v intervalu 10 až 30°C. Při zvýšení teploty o 5°C se  $k$  zvýší zhruba o 1,4 násobek.

#### 4.4.2 Ozonizace redestilované vody ozonizovaným kyslíkem

Tento pokus probíhal za stejných podmínek jako u vzduchu při hodnotě  $\text{pH} = 5,79 \pm 0,1$ . Kinetika rozpadu ozonu po ozonizaci redestilované vody ozonizovaným kyslíkem v teplotním rozsahu 10°C až 30°C probíhala podle kinetiky reakce prvního řádu.



Obr. 47: Závislost  $[O_3]/[O_3]_0$  na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným kyslíkem

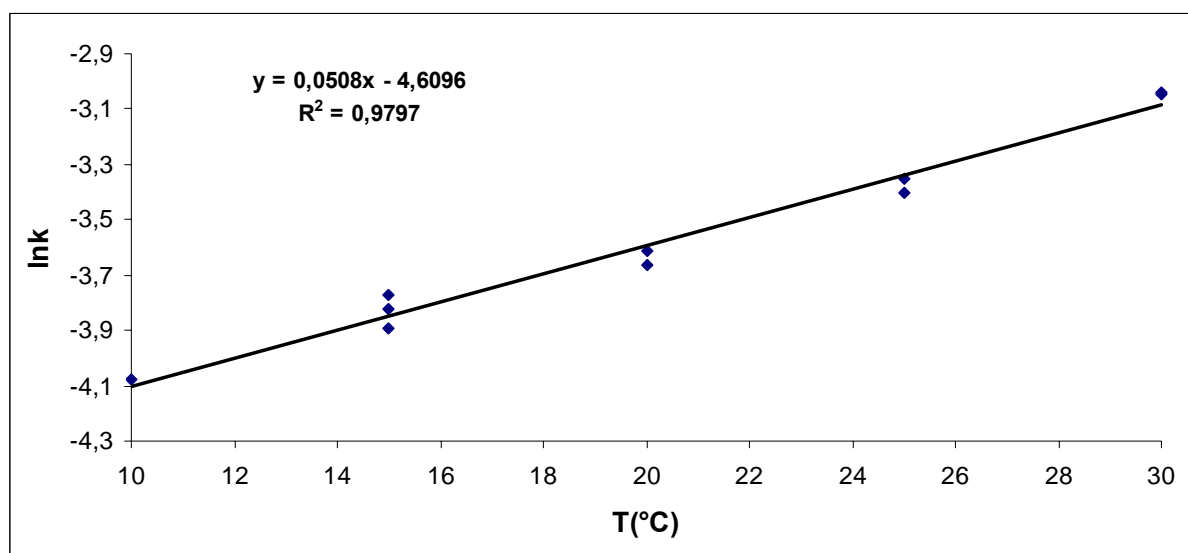
Pro teplotní rozsah 10 až 30°C byla vypočtena aktivační energie  $E_a = 36,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a předexponenciální faktor  $A = 8,39.10^4 \text{ min}^{-1}$ . Po dosazení nabývá Arrheniova rovnice, pro samovolný rozpad ozonu v redestilované vodě v daném teplotním rozsahu, tvaru:

$$k = 8,39.10^4 . e^{\frac{36376,7}{R.T}}$$

Z Arrheniovy rovnice byly vypočítány rychlostní konstanty  $k$  (Tab. 19) a porovnány s naměřenými hodnotami.

Tab. 19: Hodnoty rychlostních konstant pro teploty v rozsahu 10 až 30°C pro ozonizovaný kyslík

t (°C)	T (K)	k (min <sup>-1</sup> )	
		experiment	Arrhenius
10	283,16	1,697.10 <sup>-2</sup>	1,635.10 <sup>-2</sup>
15	288,16	2,038.10 <sup>-2</sup>	2,138.10 <sup>-2</sup>
	288,16	2,300.10 <sup>-2</sup>	
	288,16	2,183.10 <sup>-2</sup>	
20	293,16	2,558.10 <sup>-2</sup>	2,769.10 <sup>-2</sup>
	293,16	2,692.10 <sup>-2</sup>	
25	298,16	3,498.10 <sup>-2</sup>	3,557.10 <sup>-2</sup>
	298,16	3,331.10 <sup>-2</sup>	
30	303,16	4,789.10 <sup>-2</sup>	4,531.10 <sup>-2</sup>
	303,16	4,767.10 <sup>-2</sup>	



Obr. 48: Teplotní závislost rychlostní konstanty reakce samovolného rozpadu ozonu v redestilované vodě pro ozonizovaný kyslík

Ze získaných hodnot je vidět, že hodnota rychlostní konstanty reakce samovolného rozpadu ozonu v redestilované vodě, při použití kyslíku pro výrobu ozonu, roste se stoupající teplotou v intervalu 10 až 30°C. Při zvýšení teploty o 5°C se  $k$  zvýší zhruba o 1,3 násobek. Tab. 20 obsahuje hodnoty získané pro vliv teploty na samovolný rozpad ozonu při použití vzduchu i kyslíku jako plnicího plynu generátoru ozonu.

Tab. 20: Srovnání hodnot získaných pro teplotní závislost

plnicí plyn ozonizátoru	pH	Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )
vzduch	3,74	50,24
kyslík	5,79	36,38

## 5 ZÁVĚR

V teoretické části práce byly nashromážděny odborné informace týkající se problematiky samovolnému rozpadu ozonu ve vodném roztoku a možnostem analytického sledování těchto procesů. Experimentální část práce je zaměřena na využití spektrofotometrie při studiu chemických reakcí spojených se samovolným rozpadem ozonu v destilované a vodovodní vodě v závislosti na pH a teplotě po sycení vody ozonem připraveným ze vzduchu a z čistého kyslíku. Měření kinetiky rozpadu ozonu probíhalo za absence scavengerů a tlumivých roztoků, aby se předešlo jejich interakci s ozonem a s produkty jeho samovolného rozpadu. pH vody před ozonizací bylo upravováno pouze roztoky NaOH a HClO<sub>4</sub>. Kinetika samovolného rozpadu ozonu rozpuštěného ve vodě byla sledována přímou absorpcí v UV oblasti při 260 nm. Bylo zjištěno, že parametry jako pH, teplota a volba plynu pro přípravu ozonu mají značný vliv na kinetiku samovolného rozpadu ozonu ve vodě. Vliv pH na kinetiku samovolného rozpadu ozonu byl studován v rozsahu pH = 2-9,5 pro redestilovanou a vodovodní vodu. Při použití vzduchu pro výrobu ozonu probíhal samovolný rozpad ozonu v kyselé oblasti pH rychleji, než při použití kyslíku. Po použití vzduchu pro výrobu ozonu byla kinetika jeho rozpadu v redestilované vodě popsána kinetikou reakce prvního řádu v celém studovaném rozmezí pH. Avšak při použití kyslíku pro výrobu ozonu byla kinetika rozpadu v redestilované vodě popsána kinetikou reakce prvního řádu pouze v kyselé oblasti pH. V alkalické oblasti je rozpad ozonu charakterizován kinetikou reakce vyššího řádu ( $n = 1,66$ ). Vzhledem k značné komplexnosti a složitosti procesů spojených se samovolným rozpadem ozonu ve vodě obsahují získané poznatky podnět pro další a detailnější studium této problematiky v budoucnu.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. *The ozone.* [online]. [cit. 21.11.2009]. Dostupný z WWW: <[http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UB/AVAILABLE/TDX-0311103-135423//TOL167B.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0311103-135423//TOL167B.pdf)>.
2. da Silva, L.M., Wilson, J.F.: Trends and strategie of ozone applications in envirimental problems. *Química Nova*. 2006, Vol. 29, No. 2, p. 310-317 .
3. Nazih, K.S., Wang, K.L.: Ozonation. *Handbook of Environmental Engineering*. 2005, Vol. 3, p. 315-357.
4. Beltrán, F.J.: *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems* . CRC Press, 2004, 358 p. ISBN 1566706297.
5. Eriksson, M.: *Ozone chemistry in aqueous solution : Ozone decomposition and stabilization*. Department of Chemistry Royal Institute of Technology Stockholm, 2005. 37 p. Licentiate thesis.
6. Dušek, L.: *Potenciál procesů AOP při čištění průmyslových odpadních vod*.
7. Fábíán, I.: Reactive intermediates in aqueous ozone decomposition : A mechanistic approach. *Pure Applied Chemistry*. 2006, Vol. 78, No. 8, p. 1559-1570.
8. Kasprzyk-Hordern, B., Ziolek, M., Nawrocki, J.: Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B:Enviromental*. 2003, Vol. 46, p. 639-669.
9. EPA: *Alternative Disinfectants and oxidants Guidance Manual*, United States Enviromental Protection Agency, Office of Water (4607), EPA 815-R-99-014, duben 1999, Dostupný z WWW: <[http://www.epa.gov/safewater/mdbp/alternative\\_disinfectants\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/safewater/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf)>.
10. Rakness, K. L.: *Ozone in Drinking Water Treatment : Process Design, Operation, and Optimization*. 2005. 320 p. ISBN 1583213791.
11. Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R.: *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering : Cooperative Research Report*. CRC Press, 1991, 569 p. ISBN 0873714741.
12. Glaze, W.H.: Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 1987, Vol. 21, No. 3, p. 224-230.
13. Gloria Plus: *Ozón v ovzduší a ve vodě. Účinky na organismus, limity, metody stanovení*. [online]. [cit. 15.1.2010]. Dostupný z WWW: <<http://www.gloria.cz/show.php?item=199>>.
14. Aplikace O3 s.r.o.: *Ozón a jeho použití*. [online]. [cit. 28.2.2010]. Dostupný z WWW: <<http://www.aplikaceo3.cz/?page=3>>
15. *Effect of ozone on bacteria.* [online]. [cit. 18.1.2010]. Dostupný z WWW: <[http://www.ozonesupplies.com/Effect\\_of\\_ozone\\_on\\_bacteria.html](http://www.ozonesupplies.com/Effect_of_ozone_on_bacteria.html)>.
16. Dřímál, J., Hrdlička, A. *Ozonové technologie pro plavecké bazény (II)* [online]. 2005 [cit. 14.2.2010]. Dostupný z WWW: <<http://www.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=2651>>.
17. *Aplikace ozonu a UV záření v bazénových vodách*. [online]. [cit. 28.2.2010]. Dostupný z WWW: <<http://www.aprcz.cz/pages/osveta/technologie/ozon.pdf?autorizace=5>>.

18. Dřímal, J.: *Ozon v moderních technologiích úpravy pitné vody* [online]. 2001 [cit. 15.3.2010]. Dostupný z WWW: <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/ozon2.pdf>.
19. Dabrowska, A., Kasprzyk, B., Nawrocki, J.: Aldehydes Formation During Water Disinfection by Ozonation and Chlorination Process. *Global NEST Journal*. 2005, Vol 7, no. 1, p. 61-71.
20. Janda, V., Švecová, M.: Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody. *Chemické listy*. 2000, č. 94, s. 905-908.
21. Buffle, M.-O.: *Mechanistic Investigation of the Initial Phase of Ozone Decomposition in Drinking Water and Wastewater; Impact on the Oxidation of Emerging Contaminants, Disinfection and By-products Formation*, Diss. ETH No. 16266
22. Kogelschatz, U., Eliasson, B. a Hirth, M.: Ozone Generation From Oxygen and Air: Discharge Physics and Reaction Mechanisms, *Ozone Science & Engineering*. 1988, Vol. 10, p.367 –378.
23. Horn, R.J., Straughton, J.B., Dyer-Smith, P., Lewis, D.R.: Criteria for selection of feed gas for ozone generation. *Ozone Science & Engineering*. 1996, Vol. 18, p. 57-72.
24. Messer Technogas: *Enviromentální aplikace technických plynů*. [online]. [cit. 14.2.2010]. Dostupný z WWW: [http://www.messergroup.com/cz/Prospekty/Ekologie/Envi\\_prospekt.pdf](http://www.messergroup.com/cz/Prospekty/Ekologie/Envi_prospekt.pdf).
25. Stanley, B.T.: *Feedgas for Modern High-Performance ozone generators* [online]. 1999 [cit. 16.1.2010]. Dostupný z WWW: [http://www.degremont-technologies.com/IMG/pdf/tech\\_ozonia\\_feedgas.pdf](http://www.degremont-technologies.com/IMG/pdf/tech_ozonia_feedgas.pdf).
26. Staehelin, J. and Hoigné, J.: Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 1982, Vol. 16, No. 10, p. 676-681.
27. Tomiyasu, H., Fukutomi, H. and Gordon, G.: Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*. 1985, No. 24, p.2962-2966.
28. Kuosa, M.: *Modeling reaction kinetics and mass transfer in ozonation in water solutions*. Lappeenranta University of Technology Finland, 2008. 124 p. Licentiate thesis.
29. Ershov, B.G., Morozov, P.A.: The Kinetics of Ozone in Water, the Influence of pH and Temperature. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2009, Vol. 83, No. 8, p. 1295-1299.
30. Chiang, Y.-P., Liang, Y.-Y., Chang, Ch.-N., Chao, A.C.: Differentiating ozone direct and indirect reactions on decomposition on humic substances. *Chemosphere*. 2006, Vol. 65, p. 2395-2400.
31. Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A.: *Ozonation of water and waste water : A Practical guide to understanding ozone and its application*. Wiley-VCH, 2000. 189 p. ISBN 352730178X.
32. Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H.: The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation . *Ozone Science & Engineering*. 1987, Vol. 9, p. 335-352.
33. Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., Canonica, S., von Gunten, U.: Comparison of the efficiency of  $\cdot\text{OH}$  radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ . *Water Research*. 2006, Vol. 40, p. 3695-3704.
34. Chidambara Raj, C.B., Quen, H.L.: Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  process through a statistical technique. *Chemical Engineering Science*. 2005, Vol. 60, p. 5305-5311.
35. von Gunten, U.: Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*. 2003, Vol. 37, p. 1443-1467.

36. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R.: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 1999, Vol. 53, p. 51-59.
37. Dušek, L.: *Potenciál procesů AOP při čištění průmyslových odpadních vod*.
38. Buffle, M.-O., Schumacher, J., Sahli, E., Jekel, M., von gunten, U.: Measurement of initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of continuous quench-flow system: Application of disinfection and pharmaceutical oxidation. *Water research*. 2006, Vol. 40, p. 1884-1894.
39. Park, H.-S., Hwang, T.-M., Kang, J.-W., Choi, H. a Oh, H.-J.: Characterization of Raw Water for the Ozone Application Measuring Ozone Consumption Rate. *Water Research*. 2001, Vol. 35, No. 11, p. 2607-2614.
40. Gurol, M.D., Winter, P. C.: Kinetics of Ozone Decomposition: A Dynamic Approach. *Environ. Sci. Technol.* 1982, Vol. 16, No. 7, p. 377-383.
41. Lenntech: *Ozone decomposition*. [online]. [cit. 12.2.2010]. Dostupný z WWW: <<http://www.lenntech.com/ozone/ozone-decomposition.htm>>.
42. Elovitz, M.S., von Gunten, U., Kaiser, H.-P.: Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties. *Ozone Science & Engineering*. 2000, Vol. 22, p. 123-150.
43. Sehested, K., Corfitzen, H., Holcman, J., Fischer, Ch.-H. and Hart, E.J.: The Primary Reaction in the Decomposition of Ozone in Acidic Aqueous Solutions. *Environmental Science and Technology*. 1991, Vol. 25, p. 1589-1596.
44. Stumm, W.: Der Zerfall von Ozon in wässriger Lösung. *Helvetica Chimica Acta*. 1954, Vol. 16, No. 93-94, p. 773-778.
45. Yershov, B.G., Morozov, P.A., Gordeev, A.V., Seliverstov, A.F.: Kinetic Regularities of Ozone Decomposition in Water. *Journal of Chemistry and Technology*. 2009, Vol. 31, No. 6, p. 381-388.
46. Ku, Y., Su, W.-J., Shen, Y.-S.: Decomposition Kinetics of Ozone in Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, Vol. 35, p. 3369-3374.
47. Sehested, K., Corfitzen, H., Holman, J. and Hart, E. J.: On the Mechanism of the Decomposition of Acidic O<sub>3</sub> solutions, Thermally or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Initiated. *Journal of Physical Chemistry A*. 1998, No. 102, p. 2667-2672.
48. Nemes, A., Fábrián, I., van Eldik, R.: Kinetics and Mechanism of the Carbonate Ion Inhibited Aqueous Ozone Decomposition. *J. Phys. Chem. A*. 2000, Vol. 104, s. 7995-8000.
49. Gurol, M.D., Winter, P. C.: Kinetics of Ozone Decomposition: A Dynamic Approach. *Environ. Sci. Technol.* 1982, Vol. 16, No. 7, p. 377-383.
50. Peyton, G.R., Glaze, W.H.: Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone. *Environ. Sci. Technol.* 1988, Vol. 22, p. 761-767.
51. *Standard Methods For The Examination Of Water and Wastewater*. 20th edition, American Public Health Association, 1999, 1325 p. ISBN 0875532357.
52. *Standard Methods For The Examination Of Water and Wastewater*. 14th edition, American Public Health Association, 1975, 536 s. ISBN 1560810483.
53. ČSN ISO 8466-1: 1994. Jakost vod. Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik. Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce. Praha: Český normalizační institut, 1994. 16 s.
54. Graham, R.C.: *Data Analysis for the chemical science. A Guide to Statistical Techniques*. VCH Publisher, Inc. 1993. 536 p. ISBN 1-56081-048-3.



55. Miller, J. C. and Miller, J. N., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 5<sup>th</sup> ed. Pearson Education Limited, 2005. 268 p. ISBN 0-131-29192-0.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOP	Advanced Oxidation Process – pokročilé oxidační procesy
THM	Trihalomethany
UV	Ultrafialová oblast spektra
GAU	Granulované aktivované uhlí
EPA	Enviromental Protection Agency –Agentura na ochranu životního prostředí
NOM	Natural Organic Matter – Organické látky přírodního původu
TTHM	Celkový obsah trihalomethanů
EOP	Electrochemical Ozone Production – Elektrochemická produkce ozonu
SPE	Solid Polymer Electrolyte Technology – technologie pevného polymerního elektrolytu
LOX	Liquid Oxygen – Kapalný kyslík
PSA	Pressure Swing Adsorption – Tlaková obrácená adsorpce
VSA	Vacuum Swing Adsorption – Vakuová obrácená adsorpce
HSB	Kinetický model Hoigné-Staehelin-Bader
GTF	Kinetický model Gordon-Tomiyasu-Fukutomi
IOD/ID	Instantaneous Ozone Demand – Okamžitá spotřeba ozonu
TOC	Total Organic Carbon –Celkový organický uhlík
DOM	Dissolved Organic Matter – Rozpuštěné organické látky
OSHA	Occupational Safety and Health Administration – Agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci
KNK	Kyselinová neutralizační kapacita (dolní index 4,5 označuje celkovou alkalitu)
DOC	Dissolved Organic Carbon – Rozpuštěný organický uhlík

## 8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1:	Rezonanční struktury ozonu [5] .....	8
Obr. 2:	Účinek ozonu na bakterie [15] .....	13
Obr. 3:	Schéma reakce ozonu a bromidového iontu organických látek [9] .....	15
Obr. 4:	Schéma generátorů ozonu založených na elektrickém výboji [10] .....	16
Obr. 5:	Vhodnost technologie čištění odpadní vody podle hodnoty $CHSK_{Cr}$ [36]. .....	26
Obr. 6:	Hodnoty $R_{ct}$ pro různé vody [33]. .....	28
Obr. 7:	Fáze rozpadu ozonu ve vodě v přírodní a odpadní vodě [38] .....	29
Obr. 8:	Znázornění kinetiky pseudo-prvního řádu pro rozpad ozonu během druhé fáze [39]. .....	31
Obr. 9:	Rozpad ozonu jako funkce času pro různé reakční teploty ve vodě z jezera Zürich. [42] ....	34
Obr. 10:	Různé rychlostní konstanty pseudo prvního řádu pro rozpad [4]. .....	34
Obr. 11:	Vliv pH na rozpad ozonu ( $T = 14,6^{\circ}C$ ) [44] .....	35
Obr. 12:	Rozpad ozonu ve vodě při různém pH [45]. .....	36
Obr. 13:	Srovnání rychlostních konstant rozpadu ozonu [46] .....	36
Obr. 14:	Vznik a rozpad $CO_3^{\cdot-}$ radikálu [48] .....	40
Obr. 15:	Rozpad ozonu při $pH = 2$ a $t = 31^{\circ}C$ [43] .....	41
Obr. 16:	Závislost rychlostní konstanty podle kinetiky druhého řádu [49] .....	42
Obr. 17:	Vliv koncentrace $NaH_2PO_4$ na rozpad ozonu [45] .....	42
Obr. 18:	Vliv koncentrace kyslíku na rychlostní konstantu rozpadu ozonu při $pH = 2$ [43]. .....	43
Obr. 19:	Účinek doby tvorby ozonu na kinetickou dráhu rozpadu vodního ozonu [7]. .....	44
Obr. 20:	Akumulace $H_2O_2$ jako funkce doby výroby ozonu při různém pH [50]. .....	45
Obr. 21:	Tvorba $H_2O_2$ během rozpadu ozonu v kyselém roztoku při $31^{\circ}C$ , $pH = 2$ [47] .....	46
Obr. 22:	Počáteční rychlostní konstanty reakce prvního řádu pro rozpad $100 \mu mol.l^{-1} O_3$ jako funkce velikosti povrchu nádoby [47] .....	48
Obr. 23:	Molární absorpční koeficienty ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) [48]. .....	49
Obr. 24:	Typická kinetická dráha při 260 nm.[7] .....	49
Obr. 25:	Oxidace DPD [31]. .....	51
Obr. 26:	Schéma pokusného zařízení .....	54
Obr. 27:	Reálné uspořádání pokusného zařízení .....	54
Obr. 28:	Blokové schéma řízení teploty .....	55
Obr. 29:	Stanovení ozonu Mn-o-tolidinovou metodou (kalibrace) .....	56
Obr. 30:	Změna pH vody během ozonizace .....	57
Obr. 31:	Samovolný rozpad ozonu v redestilované vodě .....	58
Obr. 32:	Závislost $[O_3]_t/[O_3]_0$ na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným vzduchem. ....	59
Obr. 33:	Závislost $-\log k_0$ na pOH redestilované vody pro ozonizovaný vzduch .....	60
Obr. 34:	Závislost $[O_3]_t/[O_3]_0$ na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným vzduchem. ....	61
Obr. 35:	Závislost $-\log k_0$ na pOH redestilované vody pro ozonizovaný vzduch .....	62
Obr. 36:	Závislost rychlostní konstanty na pH pro ozonizovaný vzduch .....	63
Obr. 37:	Samovolný rozpad ozonu při nízkém pH .....	64
Obr. 38:	Závislost $[O_3]_t/[O_3]_0$ na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným kyslíkem .....	65
Obr. 39:	Závislost rychlostní konstanty na pH pro ozonizovaný kyslík .....	66
Obr. 40:	Závislost $[O_3]_t/[O_3]_0$ na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným kyslíkem .....	67

Obr. 41:	Závislost $-\log k_0$ na pOH redestilované vody pro ozonizovaný kyslík.....	67
Obr. 42:	Závislost $[O_3]_t/[O_3]_0$ na čase pro ozonizaci vodovodní vody ozonizovaným kyslíkem ....	69
Obr. 43:	Závislost $-\log k_0$ na pOH vodovodní vody .....	69
Obr. 44:	Závislost rychlostních konstant rozpadu ozonu v destilované a vodovodní vodě na pH ..	71
Obr. 45:	Závislost $[O_3]_t/[O_3]_0$ na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným vzduchem. .....	72
Obr. 46:	Teplotní závislost rychlostní konstanty reakce samovolného rozpadu ozonu v redestilované vodě pro ozonizovaný vzduch .....	73
Obr. 47:	Závislost $[O_3]_t/[O_3]_0$ na čase pro ozonizaci redestilované vody ozonizovaným kyslíkem	74
Obr. 48:	Teplotní závislost rychlostní konstanty reakce samovolného rozpadu ozonu v redestilované vodě pro ozonizovaný kyslík.....	75

## 9 SEZNAM TABULEK

Tab. 1:	Rozpustnost ozonu ve vodě [1] .....	9
Tab. 2:	Fyzikální vlastnosti ozonu [1] .....	9
Tab. 3:	Relativní redoxní potenciály [1, 3, 6] .....	10
Tab. 4:	Oxidace anorganických sloučenin ozonem [1,11].....	11
Tab. 5:	Stupeň odstranění organických látek během ozonizace v úpravách pitné vody [1] .....	11
Tab. 6:	C.T faktor [mg.min.l <sup>-1</sup> ] [18]* .....	14
Tab. 7:	Rozpad ozonu ve vodném roztoku [4].....	20
Tab. 8:	Úplný kinetický model rozpadu vodného ozonu [7] .....	23
Tab. 9:	Kinetika rozpadu ozonu ve vodě [40] .....	32
Tab. 10:	Poločas rozpadu ozonu ve vzduchu a ve vodě [41].....	33
Tab. 11:	Hlavní reakce uhličitánů ve vodě během ozonizačních procesů [48].....	40
Tab. 12:	Hodnoty rychlostních konstant v alkalické oblasti pro ozonizovaný vzduch.....	60
Tab. 13:	Hodnoty rychlostních konstant v kyselé oblasti pro ozonizovaný vzduch.....	62
Tab. 14:	Hodnoty rychlostních konstant pro redestilovanou vodu v alkalické oblasti pro ozonizovaný kyslík .....	66
Tab. 15:	Hodnoty rychlostních konstant pro redestilovanou vodu v kyselé oblasti pro ozonizovaný kyslík.....	68
Tab. 16:	Hodnoty rychlostních konstant vodovodní vodu.....	70
Tab. 17:	Srovnání kinetických parametrů podle Stumma.....	71
Tab. 18:	Hodnoty rychlostních konstant pro teploty v rozsahu 10 až 30°C pro ozonizovaný vzduch .....	73
Tab. 19:	Hodnoty rychlostních konstant pro teploty v rozsahu 10 až 30°C pro ozonizovaný kyslík.. .....	75
Tab. 20:	Srovnání hodnot získaných pro teplotní závislost .....	75